

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年6月17日 (17.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/050762 A1

(51) 国際特許分類: C08L 71/02, C08J 9/26, H05K  
1/03, 3/20, H01L 21/60, 23/12, 23/14

特願 2002-349195

2002年11月29日 (29.11.2002) JP

特願 2003-026330 2003年2月3日 (03.02.2003) JP

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015104

特願 2003-049842 2003年2月26日 (26.02.2003) JP

特願 2003-394620

(22) 国際出願日: 2003年11月26日 (26.11.2003)

2003年11月25日 (25.11.2003) JP

(25) 国際出願の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区西天満 2丁目 4番 4号 Osaka (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-349192

2002年11月29日 (29.11.2002) JP

特願 2002-349194

2002年11月29日 (29.11.2002) JP

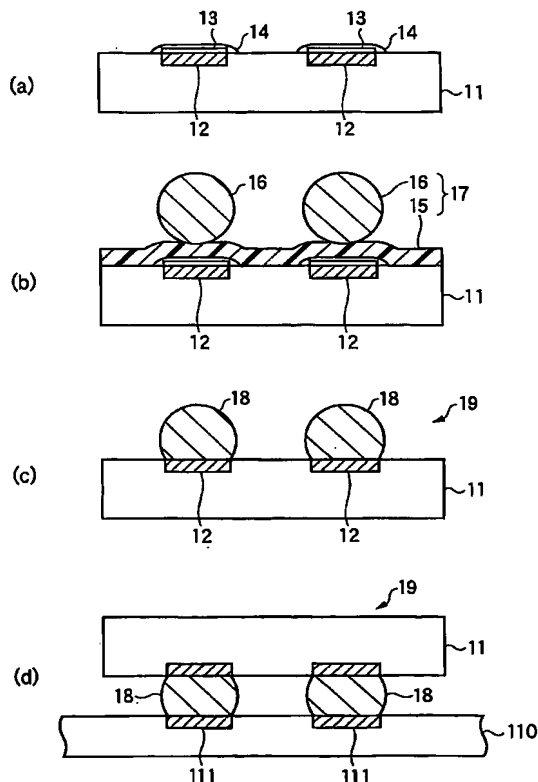
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福井 弘司 (FUKUI, Hiroji) [JP/JP]; 〒618-8589 大阪府 三島郡 島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 江南 俊夫 (ENAMI, Toshio) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府

/続葉有/

(54) Title: THERMALLY VANISHING MATERIAL, TRANSFER SHEET USING THE SAME, AND METHOD FOR FORMING PATTERN

(54) 発明の名称: 加熱消滅性材料、これを用いた転写シートおよびパターン形成方法



(57) Abstract: A thermally vanishing material, characterized in that it comprises a polyoxyalkylene resin as a primary component, contains oxygen atoms in an amount of 15 to 55 mass %, and 95 wt % or more of the material vanishes on the exposure to a temperature of 150 to 350°C for 10 minutes or less. The thermally vanishing material is less prone to deterioration or decomposition at an ordinary use temperature and vanishes by the heating to a relatively low temperature for a short time, and thus finds widespread application, for example, applications for a method for producing a porous material, a transfer sheet comprising electroconductive fine particles, a transfer sheet for forming a circuit, a method for forming a pattern and the like.

(57) 要約: 通常の使用温度では劣化や分解が起こり難く、比較的低温で加熱することにより短時間のうちに消滅する加熱消滅性材料を提供する。ポリオキシアルキレン樹脂を主成分とする加熱消滅性材料であって、酸素原子含有量が15～55質量%で、150～350°C中の所定の温度に加熱することにより10分以内に重量の95%以上が消滅することを特徴とする。このような加熱消滅性材料は、多孔質材料の製造方法、導電性微粒子転写シート、回路形成用転写シート、パターン形成方法、等の多種の用途に適用される。



大阪市 北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 宮越 典明 (MIYAKOSHI, Noriaki); 〒107-6029  
東京都 港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル  
2 9 階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 加熱消滅性材料、これを用いた転写シートおよびパターン形成方法

## 技術分野

本発明は、加熱消滅性材料、これを用いた転写シートおよびパターン形成方法に係り、特に通常の使用温度では劣化や分解が起こり難く、比較的低温で加熱することにより短時間のうちに消滅する加熱消滅性材料およびその利用に関する。

## 背景技術

従来より、組立工程中の部品同士や部品と筐体、部品と基板とを接合する際に所定位置に仮固定する用途や、加工や搬送中に傷つきやすい表面を保護するために、粘着性の接着テープを表面に貼り付けたりしている。しかし、粘着性の接着テープを仮固定や表面保護に用いた場合、剥離することが困難であったり、剥離の際に被着体を傷つけたり、糊残りをしてしまうことがあるという問題点があった。

また、近年、車両、家電、建材のリサイクルが行われるようになり、粘着剤を利用した接合部材についてもリサイクル対応が迫られている。通常、樹脂よりなる粘着剤は400℃以上に加熱すれば容易に熔融又は分解して接合部材を解体することができるが、このような高温に加熱した場合、部材自体も劣化又は変性する場合が多く、解体した部材をリサイクルすることができないことがあるという問題があった。

また、接着シートを利用した転写シートは、シート上に配置させた複数の部品を一度に転写できることから、効率のよい転写方法として利用されている。更に接着シートは転写させる部品の補強材料としても利用することもでき、例えば、極薄の半導体ウエハや半導体チップ等の脆弱な部品を損傷なく転写させることもできる。ここで、転写シートには、転写前には被着体に対

して高い接着力を持ち、転写時には容易に剥離できることが求められる。

このように、必要な間は高い接着力を持ち、一方、剥離時には容易に剥離する接着シート等は多くの用途において求められている。

このような接着シートとしては、例えば、加熱発泡型接着シート、熱硬化型接着シート、光硬化型接着シート等の粘着剤に刺激を与えることにより粘着力を低減させることのできる接着シートが知られていた。しかしながら、これらの接着シートを用いても低減可能な粘着力には限界があり、現実には、転写前に充分には高い接着力を持たないか、又は、転写時に粘着力が充分には低減されないものであった。

また、特許文献1には、700℃以下かつ30分間以下の加熱処理により、シート重量が95%以上消滅する加熱消滅性接着シートが開示されている。この加熱消滅性接着シートを用いれば、加熱することによりシート自身を消滅させることができる。しかしながら、特許文献1における開示によればこの加熱消滅性接着シートはブラウン管の防爆処理に耐えることができ、短時間であれば450～550℃で加熱しても消滅しないとされている。このことから、450℃以下の温度では消滅するまでに十数分の時間を要すると考えられる。このような高温で長時間加熱した場合、被着体も劣化又は変性してしまうことが考えられた。

さらに、特許文献2には、水溶性ポリアルキレングリコールと新規な櫛形疎水性ジオールとポリイソシアナートからなる、脱脂時の発熱が緩慢で発熱量も少なく、また残炭率も低いセラミックス成形用バインダーが開示されている。しかしながら、特許文献2に開示のバインダー樹脂は、ジオールとイソシアネートの反応で得られるウレタン樹脂であるため、分解残渣は少ないものの、ウレタン結合に由来する酸化物と思われる黄変残渣が残るといった問題があった。そのため、清浄な表面になり難い場合があった。

また従来より、半導体素子や多層配線基板の層間絶縁膜を形成するために、様々な多孔質膜が用いられている。信号伝達遅延時間を短縮するために、この種の層間絶縁膜は、誘電率の低い絶縁材料で構成することが求められてい

る。そこで、下記の特許文献3には、このような要求を満たすものとして、アルコキシシランの部分加水分解縮合物と、カルボン酸基を分子内に有し、かつ主鎖に含フッ素脂肪族環構造または含フッ素脂肪族構造を有するフッ素樹脂とからなる均一に相溶した複合材の膜を、該フッ素樹脂の熱分解開始温度以上の温度で熱処理することにより、多孔質膜を製造する方法が開示されている。

しかし、特許文献3に記載の製造方法では、上記特定のフッ素樹脂の熱分解開始温度以上の温度で熱処理することにより、多数の孔が形成され、それにより多孔質膜が製造されている。そして、このような多数の孔が設けられた $\text{SiO}_2$ 系多孔質材料が得られるため、誘電率の低い膜が得られるとされている。

ところで、多孔質膜では、孔の大きさがある程度大きくすることにより、より一層の低誘電率化を図ることができる。しかしながら、特許文献3に記載の方法では、十分な大きさの孔を均一に形成することが困難であった。また、フッ素系樹脂が熱分解した後、その残渣が残り、それによって低誘電率化を十分に果たすことができないという問題もあった。

また、多数の孔を含有するため機械的強度が極めて大きな問題となる。

さらにまた、半導体装置における層間絶縁膜の形成に際しては、半導体基板内の素子領域の形成後に実行されるため、高温に曝される時間が長いと素子の劣化を招くことがある。このため低温下で形成することのできる層間絶縁膜の形成が望まれていた。

また近年、ICあるいはLSIはますます高集積化し微細化が進んでいるが、それに増して、高密度実装技術は大きく進展している。それに加えて、システム・イン・パッケージのように、複数のLSI、化合物半導体を用いた光デバイス、高周波デバイス等を含む多様な機能ブロックを集積・システム化する、電子システムインテグレーション技術が強く期待されている。

従来、電子回路基板においてICやLSIなどの半導体チップを接続するためには、半導体チップを樹脂パッケージで被覆し、この樹脂パッケージが

ら露呈するリード先端をプリント基板上にハンダ付けするという方法がとられていたが、この方法は、リード1本1本をハンダ接続しなければならないため生産効率が悪く、また、リードが樹脂パッケージの側面から導出されているため、高密度化には適さないものであった。これらの課題を解決するために、ハンダボールあるいはバンプ等の導電性微粒子で配線基板と半導体チップとを接続するBGA(ボールグリッドアレイ)等の技術が開発されている。この技術によれば、チップ又は基板の電極に接続された導電性微粒子を高温で溶融しながら基板とチップとを接続することで、高生産性と高接続信頼性とを両立した電子回路を構成することができる。

ところで従来、このような導電性微粒子を電極に接続する方法としては、複数の減圧吸引ノズルを有する吸引パッドで複数の導電性微粒子を吸着させて一度に複数の電極に導電性微粒子を載置し、電極と接続する方法が行われていた。このとき、通常、電子部品の電極面には予め有機酸エステルが塗布されている。有機酸エステルは電極表面に形成された自然酸化膜を除去するとともに導電性微粒子を捕獲しやすくするという効果がある。しかし、このようにして電極に載置された導電性微粒子も、次工程へ搬送中に電極からずれてしまうことがあるという問題があった。

また、減圧吸引ノズルを用いて導電性微粒子を配置させる方法では、減圧吸引ノズルのすべてに導電性微粒子を吸着させることが必要であるが、吸着ミスが発生することがあり確実な方法ではなかった。また、導電性微粒子は吸着されているにすぎないため作業速度を上げようとするすると導電性微粒子が脱落する恐れがあった。また、電子部品の電極の位置は電子部品ごとに異なるため、各電子部品にあわせて減圧吸引ノズルを開発しなければならないという問題もあった。

これに対して、予め接着シート上に導電性微粒子が配置された導電性微粒子転写シートを用いて電極に導電性微粒子を配置する方法が提案されている。これは、導電性微粒子転写シートと電子部品とを、導電性微粒子の位置が電極の位置と当接するようにして重ね、導電性微粒子を電極に溶着させた後、

接着シートを剥離するという方法である。このとき、接着シートに用いる接着剤として、ある特定のエネルギーを与えることにより接着力を低減できるものを用いれば、いったん電極に溶着した導電性微粒子の接続を破壊することなく接着シートを剥離することができる。このような接着シートとしては、例えば加熱発泡型粘着シート、熱硬化型粘着シート、光硬化型粘着シート等が提案されている。

しかしながら、実際には、このような接着シートを用いても低減可能な接着力には限界があり、接着シートの剥離の際には一部の導電性微粒子の接続が破壊されたり、導電性微粒子の表面に糊残りが生じてることがあった。とりわけ、作業効率を高めるために剥離速度を上げようとするこの傾向が顕著に現れた。一方、はじめから接着シートの接着力を低く設定すると、今度は導電性微粒子が脱落してしまうことがあるという問題があった。

一方、電極と対向する位置に導電性微粒子を埋め込んだ接着シートを用いて電極面に導電性微粒子を配置させ接続する方法も提案されている(例えば、特許文献4参照。)。しかしながら、高温高湿環境や溶剤等に浸漬される場合等の苛酷な条件下に置かれた場合、接着シートを構成する樹脂が劣化したり変形したりするため、埋め込まれた導電性微粒子を電極面と離すような応力が加わることがあり高い接続信頼性を確保するには接着シートを用いない方法が優れているといった状況であった。

このような高密度実装技術の中にあって最も重要となる要素技術は微細接合技術である。これまで、その代表的な接合技術は bumps 接合技術である。そして、上述した実装技術の進展において、この bumps 接合技術の更なる高精度化が重要な課題になってくる。しかし、従来の技術では上述したように種々の問題があり、特に電子部品の電極上の bumps 形成における高生産性と高接続信頼性とを十分に確保することのできる技術が強く望まれている。

また近年、携帯情報端末の発達や、コンピュータを持ち運んで使用する所謂モバイルコンピューティングの普及によって、電子機器の小型化が進んでいる。これら電子機器に内蔵される回路基板には、一層の小型化、薄型化が

要求されている。また、通信機器等の高速動作が求められる電子機器の普及によって、高い周波数の信号に対して正確なスイッチングが可能な高速動作に適した回路基板が求められている。このような回路基板では、電気信号の伝搬に要する時間を短縮するため、配線の長さを短くすると共に、配線の幅を細くしかつ配線の間隙を小さくすることが要求されている。このように回路基板には、電子機器の小型化及び高速化に対応して、配線密度を高くして高密度実装を達成できることが求められている。

これまで回路基板では種々の製造方法が提案されてきたが、その中で近年、金属箔からなる回路パターンを表面に形成した粘着テープ(回路転写テープ)を絶縁基板に圧着し、回路パターンを絶縁基板に埋め込ませてから回路パターンと粘着テープとを剥離することにより、絶縁基板に回路パターンを転写する方法が提案されている。

上記の製造方法について第10図を参照して説明する。第10図(a)に示すような回路転写テープ2101を用意する。この回路転写テープ2101は粘着テープ2102と、その表面に回路パターンを形成する金属層2103とから成り、絶縁基板2104との位置合わせを行った後に互いに接着させる。ここで、絶縁基板2104は半硬化状態のプリプレグである。この接着では、例えば $100\text{ kg/cm}^2$ 程度の圧力で熱圧着を行い、第10図(b)に示すように、金属層2103の一部あるいは全部が絶縁基板2104に埋め込み固定する。

次いで、第10図(c)に示すように、粘着テープ2102を絶縁基板2104から引き剥がすことによって、回路パターンを有する金属層2103が絶縁基板2104に転写され単層の回路基板が形成される。更に、必要により絶縁基板2104を完全に硬化させる。なお、多層の回路基板は上記単層の回路基板を積層することで形成される。

しかし、絶縁基板2104に金属層2103を転写する際に、粘着テープ2102の粘着剤が絶縁基板2104に接触して絶縁基板2104から粘着テープ2102を剥がしにくくなることがあった。特に、微細な回路パター



ンを転写する場合には、絶縁基板 2 1 0 4 に粘着テープ 2 1 0 2 が強く接着すると、粘着テープ 2 1 0 2 を剥がす際に半硬化状態の絶縁基板 2 1 0 4 が変形して金属層 2 1 0 3 の配線間隔を乱したり、配線の平面性が失われたりする等の回路パターンの乱れを発生させたり、埋め込んだ金属層 2 1 0 3 が粘着テープ 2 1 0 2 と共に剥がれたりすることがあった。

そこで、上記の問題を解決するために、特許文献 5 は、強い粘着性を示す光架橋型粘着剤からなる層が設けられた回路転写テープを用い、回路パターン側から回路転写テープに光を照射して回路パターンが形成されてない粘着面の粘着力を低下させることにより、回路転写テープの粘着剤が絶縁基板に接触しても絶縁基板に接着させず、回路パターンを乱すことなく転写することができる回路基板の製造方法が開示されている。

しかし、特許文献 5 に示された光照射により光架橋型粘着剤を架橋させた場合であっても、光照射による粘着力の低下には限度があり、微細でかつ高密度の回路パターンを絶縁基板に転写する場合には、やはり剥離の際に回路パターンの破損等が発生してしまうことがある。また、線幅の非常に狭い回路パターンを絶縁基板に転写する場合には、転写の際に粘着テープ側から回路転写テープに光を照射して金属箔と光架橋型粘着剤との粘着力を低下させる必要が生じるため、複数回の光照射工程が必要となり、製造効率（生産性）や作業性の低下を招くという問題点がある。

また現在、半導体デバイスの製造では、フォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクにしたエッチング加工により半導体デバイスに用いる導電体膜、半導体膜あるいは絶縁体膜の各種材料のパターン形成を行っている（例えば、非特許文献 1 参照。）。また、このレジストパターンをメッキ用のマスクにして、銅（Cu）あるいは金（Au）等の金属膜のパターン形成を行っている。このフォトリソグラフィ技術によるパターン形成方法は、現在、半導体デバイスの製造以外の各種表示デバイスさらにはマイクロマシンの製造等、パターン形成において最も広汎に用いられている方法である。

このフォトリソグラフィ技術によるパターン形成について第16図、第17図を参照して説明する。第16図、第17図はフォトリソグラフィ技術によるレジストパターン形成と、それをエッチングマスクにし絶縁体膜加工する場合のパターン形成方法を示す工程順の断面図である。

第6図(a)に示すように、各種半導体素子(図示せず)を形成した半導体基板3101上に酸化シリコンで絶縁体膜3102を堆積し、この絶縁体膜3102上にフォトリソグラフィ技術の塗布工程でレジスト膜3103を形成する。ここで、レジスト膜3103はいわゆる感光性樹脂であり次のようにして成膜される。すなわち、感光性樹脂組成物からなるポリマー等を溶剤に溶解して成るレジスト塗布液を、半導体ウェハーである半導体基板3101の絶縁体膜3102上にスピン塗布する。そして、このスピン塗布後に100℃以下の温度でプリベークし不要な溶剤を飛ばす。このようにして上記レジスト膜3103を形成する。

次に、第16図(b)に示すように、フォトリソグラフィ技術の露光工程において、石英ガラス基板3104とその表面に形成した遮光膜パターン3105とから成るレチクル3106をフォトマスクにして、通常の縮小投影露光により露光光3107を照射し、上記レジスト膜3103にパターンの露光転写を行う。このようにして、レジスト膜3103の所定の領域に光学パターン転写領域3103aを形成する。そして、PEB(Post Exposure Bake)といわれる熱処理を施す。ここで、最近の露光光3107はArFエキシマレーザー(波長:約193nm)であり、レジスト膜3103はいわゆる化学増幅型レジストからなる。

次に、フォトリソグラフィ技術の現像工程において、上記半導体ウェハー状態の半導体基板3101を現像液中に浸漬する。あるいは現像液シャワーに曝す。このようにして、第16図(c)に示すように光学パターン転写領域3103aを現像で除去しレジストパターンを形成する。更に、120℃程度の温度でポストベークし、絶縁体膜3102上にレジストマスク3108を形成する。これは、上記レジストがポジ型レジストの場合であり、ネガ

型レジストでは逆に光学パターン転写領域 3 1 0 3 a が上記現像で残り、それ以外の領域が除去されることになる。

次に、第 1 7 図に示すように、レジストマスク 3 1 0 8 をエッチングマスクにして、プラズマを用いたドライエッチングにより絶縁体膜 3 1 0 2 をエッチング加工する。そして、絶縁体膜 3 1 0 2 に開口 3 1 0 9 を形成する。

次に、第 1 7 図 (b) に示すように、レジストマスクの剥離工程において、上記レジストマスク 3 1 0 8 を酸素 ( $O_2$ ) プラズマ中でアッシング除去する。このようにして、開口 3 1 0 9 を有する絶縁体膜 3 1 0 2 のパターン形成をする。ここで、この開口 3 1 0 9 は、通常、絶縁体膜 3 1 0 2 を配線の層間絶縁膜とした配線接続のためのヴィアホールになる。

近年、半導体デバイスにおけるパターン形成では、そのパターン寸法は微細化し 1 0 0 nm 以下になってきている。そして、このパターンの微細化により、半導体デバイスはますます高集積化し多機能化し高性能になってくる。

しかし、上記パターン形成における寸法の微細化は、上記フォトリソグラフィ技術において、上述したところの塗布工程、露光工程、現像工程あるいは剥離工程での高度化を必要とし、半導体デバイスのパターン形成における製造コストを増大させる。

従来、フォトリソグラフィ技術によるレジストマスク形成において、上記塗布工程、露光工程、現像工程はフォトリソグラフィ技術の根幹をなしており、これら各工程の技術の高度化はあっても、これら一連技術の基本構成は変わらない。また、上記レジストマスクの剥離工程も同様である。そして、上述した技術の高度化は、必然的にパターン形成の高コスト化を引き起こすことになる。そこで、パターン形成技術の高精度化とその技術の低コスト化を両立できる、全く従来と異なる新規技術の開発が望まれている。

〔特許文献 1〕 特開平 1 1 - 2 9 3 2 0 7 号公報

〔特許文献 2〕 特開 2 0 0 0 - 3 5 5 6 1 8 号公報

〔特許文献 3〕 特開平 1 1 - 2 1 7 4 5 8 号公報

〔特許文献 4〕 特開平 1 1 - 1 6 8 1 2 3 号公報

〔特許文献５〕 特開平１０－１７８２５５号公報

〔非特許文献１〕 半導体ハンドブック編纂委員会編、「半導体ハンドブック」，第２版，株式会社オーム社，平成６年５月２５日，p．１９８－１９９

本発明は、上記現状に鑑み、通常の使用温度では劣化や分解が起こり難く、比較的低温で加熱することにより短時間のうちに消滅する加熱消滅性材料を提供することを目的とする。

また、本発明は、上述した従来技術の欠点を解消し、十分な大きさの孔を均一に形成することができ、かつ孔を形成するための材料が残存しない多孔質膜の製造方法及び該製造方法により得られた多孔質膜を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記現状に鑑みてなされたもので、電子部品の電極上にずれたり脱落したりしないように導電性微粒子を配置したり、複数の導電性微粒子を一括して、確実に容易に電子部品の電極に溶着接続することができたり、回路パターンの細幅化を進めた場合であっても、半硬化状態にある絶縁性基板又はセラミックグリーンシートに、回路パターンを乱すことなく転写することができ、微細で高密度の配線を有する回路基板を高精度に得ることを可能とする転写シートを提供することを目的とする。

また、本発明は、パターン形成における新規技術を提供し、上述したところの一連技術を簡素化しパターン形成技術の低コスト化を可能にするのできるパターン形成方法を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

即ち、本発明は以下の通りである。

（１）ポリオキシアルキレン樹脂を主成分とする加熱消滅性材料であって、酸素原子含有量が１５～５５質量％で、１５０～３５０℃中の所定の温度に加熱することにより１０分以内に重量の９５％以上が消滅することを特徴とする加熱消滅性材料。

(2) 前記ポリオキシアルキレン樹脂は、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレン、ポリオキシテトラメチレン又は、ポリオキシプロピレンとポリオキシエチレン及び／もしくはポリオキシテトラメチレンとの混合樹脂であることを特徴とする前記(1)の加熱消滅性材料。

(3) 前記混合樹脂中のポリオキシプロピレンの含有率が50質量%以上であることを特徴とする前記(2)の加熱消滅性材料。

(4) 前記ポリオキシアルキレン樹脂は、数平均分子量が500～500万であることを特徴とする前記(1)乃至(3)のいずれかの加熱消滅性材料。

(5) 前記加熱消滅性材料は、分解促進剤を含むことを特徴とする前記(1)乃至(4)のいずれかの加熱消滅性材料。

(6) 前記分解促進剤は過酸化物であることを特徴とする前記(5)の加熱消滅性材料。

(7) 前記分解促進剤はアゾ化合物であることを特徴とする前記(5)の加熱消滅性材料。

(8) 前記分解促進剤は酸化錫であることを特徴とする前記(5)の加熱消滅性材料。

(9) 前記加熱消滅性材料は、分解遅延剤を含むことを特徴とする前記(1)乃至(4)のいずれかの加熱消滅性材料。

(10) 前記分解遅延剤はメルカプト化合物、アミン化合物、有機錫、有機ホウ素のいずれかであることを特徴とする前記(9)の加熱消滅性材料。

(11) 前記加熱消滅性材料は、酸素を含む雰囲気下で150～300℃中の所定の温度に加熱することにより消滅する前記(1)乃至(10)のいずれかの加熱消滅性材料。

(12) 前記加熱消滅性材料は、嫌気性雰囲気下で150～350℃中の所定の温度に加熱することにより消滅する前記(1)乃至(10)のいずれかの加熱消滅性材料。

(13) 前記加熱消滅性材料は、減圧下で5分以下に150～350℃中の所定の温度に加熱することにより消滅する前記(1)乃至(12)のいずれ

かの加熱消滅性材料。

(14) 前記(1)乃至(13)のいずれかの加熱消滅性材料で構成され、  
100℃以下の温度ではシート形状をもつ加熱消滅性シートからなる加熱消滅性材料。

(15) 未架橋のポリオキシアルキレン樹脂であり数平均分子量が5000～500万であることを特徴とする前記(14)の加熱消滅性材料。

(16) 前記加熱消滅性シートは、架橋されたポリオキシアルキレン樹脂を含む前記(14)の加熱消滅性材料。

(17) 前記架橋されたポリオキシアルキレン樹脂は、架橋性官能基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体を架橋剤で架橋したものである前記(16)の加熱消滅性材料。

(18) 前記加熱消滅性シートは、未架橋のポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む未架橋の重合体を含む前記(14)の加熱消滅性材料。

(19) 前記加熱消滅性シートは、基材により補強されている前記(14)乃至(18)のいずれか記載の加熱消滅性材料。

(20) 前記(1)乃至(13)のいずれかに記載の加熱消滅性材料で構成され、架橋性官能基を有するポリオキシアルキレングリコールまたはポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体と架橋剤とを含み、20℃における粘度が1から500万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ である加熱消滅性材料。

(21) 前記加熱消滅性材料は、重合性不飽和基を有する化合物を30質量%以下含有することを特徴とする前記(20)の加熱消滅性材料。

(22) 前記加熱消滅性材料は、20℃における粘度が1～100 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とする前記(20)の加熱消滅性材料。

(23) 前記加熱消滅性材料は、20℃における粘度が500～10万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とする前記(20)の加熱消滅性材料。

(24) 前記加熱消滅性材料は、20℃における粘度が20～1000 mPa・sであることを特徴とする前記(20)の加熱消滅性材料。

(25) 前記架橋性官能基が、加水分解性シリル基、イソシアネート基、エポキシ基、オキセタニル基、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、重合性不飽和炭化水素基から選択される少なくとも1つであることを特徴とする前記(17)または(20)の加熱消滅性材料。

(26) 前記加熱消滅性材料は、150～220℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする前記(14)乃至(19)のいずれかの加熱消滅性材料。

(27) 前記加熱消滅性材料は、220～280℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする前記(14)乃至(19)のいずれかの加熱消滅性材料。

(28) 前記加熱消滅性材料は、280～350℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする前記(14)乃至(19)のいずれかの加熱消滅性材料。

(29) 硬化物が150～220℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする前記(20)乃至(24)のいずれかの加熱消滅性材料。

(30) 硬化物が220～280℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする前記(20)乃至(24)のいずれかの加熱消滅性材料。

(31) 硬化物が280～350℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする前記(20)乃至(24)のいずれかに記載の加熱消滅性材料。

(32) 骨格形成用の架橋性材料(a)と、ポリオキシアルキレン樹脂を主成分とし、加熱により分解揮発する前記(1)の加熱消滅性材料(b)とを含む前駆体を調整する工程と、

前記前駆体を、前記加熱消滅性材料(b)の加熱により消滅する温度以上に加熱する工程と、

前記加熱前あるいは加熱中に前記架橋性材料を架橋させ骨格相を形成する工程とを備え、

前記架橋性材料中において前記加熱消滅性材料(b)が消滅することにより前記骨格相で囲まれた多数の孔を有する多孔質材料を形成することを特徴とする、多孔質材料の製造方法。

また前記加熱が、150～350℃の温度及び10分以内の加熱時間の加熱条件により行われる、前記多孔質材料の製造方法。

また、前記骨格形成用の架橋性材料（a）がアルコキシシランであり、前記架橋性材料を架橋させ骨格相を形成する工程が、前記アルコキシシランの縮合により無機シラン化合物相を形成する工程である、前記多孔質材料の製造方法。

前記骨格形成用の架橋性材料（a）100重量部に対し、前記加熱消滅性材料（b）が5～1000重量部の範囲で用いられる、前記多孔質材料の製造方法。

前記前駆体は、前記骨格形成用の架橋性材料（a）が部分加水分解縮合した複合材であり、前記複合材を被処理基板上に塗布した後に加熱することを特徴とする前記多孔質材料の製造方法。

前記被処理基板は半導体素子の形成された半導体基板であり、前記半導体素子の間を接続する配線層間の層間絶縁膜として、前記多孔質材料を形成することを特徴とする前記多孔質材料の製造方法。

前記前駆体の加熱は、第1の加熱処理と、前記第1の加熱処理より高い温度の第2の加熱処理とで行われることを特徴とする前記多孔質材料の製造方法。

前記多孔質材料の製造方法により得られた多孔質材料。

前記多孔質材料が多孔質膜であり、該多孔質膜を層間絶縁膜として備えることを特徴とする電子部品。

（33）前記（1）の加熱消滅性材料からなる加熱消滅性接着樹脂層の上に被転写部材が接着されたことを特徴とする転写シート。

シート状の加熱消滅性接着樹脂上に導電性微粒子が接着し配置されていることを特徴とする導電性微粒子転写シートである前記転写シート。

前記導電性微粒子が、前記シート状の加熱消滅性接着樹脂の表面から裏面に貫いて埋め込まれていることを特徴とする前記導電性微粒子転写シート。

前記導電性微粒子は、電子部品の電極間をバンプ接合するものであって、



前記電極上に溶着するものであることを特徴とする前記導電性微粒子転写シート。

前記電子部品は、半導体チップ、樹脂封止のなされた半導体装置あるいは配線基板であることを特徴とする前記導電性微粒子転写シート。

前記導電性微粒子は、少なくとも表面にハンダを有していることを特徴とする前記導電性微粒子転写シート。

前記導電性微粒子は、BGAパッケージのハンダボールバンプを形成することを特徴とする前記導電性微粒子転写シート。

前記導電性微粒子は、半導体チップ上のバンプを形成することを特徴とする前記導電性微粒子転写シート。

電子部品の電極面に導電性微粒子を接続する方法であって、前記電子部品の電極の位置に前記導電性微粒子が接触又は非接触状態で配置されるように前記（１）の加熱消滅性材料からなる加熱消滅性接着シート上に導電性微粒子が配置されている導電性微粒子転写シートと前記電子部品とを重ねた後、前記導電性微粒子を前記電子部品の電極に溶着させて接続し、また、加熱により加熱消滅性接着シートを消滅させることを特徴とする導電性微粒子を電極に接続する方法。

電極面が形成された電子部品表面に前記（１）の加熱消滅性材料からなるペーストを流延して加熱消滅性樹脂層を形成させ、前記加熱消滅性樹脂層を介して前記電極面に導電性微粒子を配置し接着させた後、前記導電性微粒子を前記電子部品の電極に溶着させて接続し、また、加熱により加熱消滅性樹脂層を消滅させることを特徴とする導電性微粒子を電極に接続する方法。

電極面が形成された電子部品表面に前記（１）の加熱消滅性材料からなる組成物を含む溶液を塗布し、この塗布被膜から加熱消滅性樹脂層を形成し、前記加熱消滅性樹脂層を介して前記電極面に導電性微粒子を配置し接着させた後、前記導電性微粒子を前記電子部品の電極に溶着させて接続し、また、加熱により加熱消滅性樹脂層を消滅させることを特徴とする導電性微粒子を電極に接続する方法。

前記加熱消滅性接着樹脂の組成物を含む溶液を塗布し塗布被膜を形成した後に、前記塗布被膜に紫外線を照射し前記加熱消滅性樹脂層を形成することを特徴とする前記の導電性微粒子を電極に接続する方法。

前記加熱消滅性接着シートあるいは前記加熱消滅性樹脂層の所定の領域にレーザー光照射で窪みを形成し、前記窪みに前記導電性微粒子を接着し配置することを特徴とする前記の導電性微粒子を電極に接続する方法。

前記電子部品は、半導体チップ、樹脂封止のなされた半導体装置あるいは配線基板であることを特徴とする前記の導電性微粒子を電極に接続する方法。

前記導電性微粒子は、少なくとも表面にハンダを有していることを特徴とする前記の導電性微粒子を電極に接続する方法。

前記導電性微粒子は少なくとも表面にハンダを有しており、前記導電性微粒子の溶着と前記加熱消滅性接着シートあるいは前記加熱消滅性接着樹脂の消滅とをハンダリフロー温度の加熱で同時に行うことを特徴とする前記の導電性微粒子を電極に接続する方法。

前記被転写部品は、電極パターンである前記転写シート。

加熱により分解する前記（１）の加熱消滅性材料、又は、前記（１）の加熱消滅性材料からなる接着シートと、

前記接着シートの表面に形成された回路パターンとからなることを特徴とする回路形成用転写シートである前記転写シート。

加熱により分解する前記（１）の加熱消滅性材料、又は、前記（１）の加熱消滅性材料からなる接着シートと、

前記接着シートの表面に形成された金属箔又は導電ペースト層とからなることを特徴とする回路形成用転写シートである前記転写シート。

前記接着シートは、分解により固体形状を失うことを特徴とする前記回路形成用転写シート。

加熱により分解する前記（１）の加熱消滅性材料と加熱により分解しない非加熱消滅性樹脂の積層構造からなる接着シートと、

前記加熱消滅性材料の表面に形成された回路パターン、金属箔あるいは導

電ペースト層とからなることを特徴とする回路形成用転写シート。

加熱により分解する前記（１）の加熱消滅性材料と加熱により分解しない非加熱消滅性樹脂が混合してなる接着シートと、

前記接着シートの表面に形成された回路パターン、金属箔あるいは導電ペースト層とからなることを特徴とする回路形成用転写シート。

加熱により分解する温度を異にする複数の前記（１）の加熱消滅性材料が混合してなる接着シートと、

前記接着シートの表面に形成された回路パターン、金属箔あるいは導電ペースト層とからなることを特徴とする回路形成用転写シート。

前記接着シートは、加熱により固体形状が変形し、前記回路パターン、金属箔あるいは導電ペースト層から分離することを特徴とする前記回路形成用転写シート。

前記（１）の加熱消滅性材料は、更に、エネルギー刺激により架橋する架橋性樹脂成分を含有することを特徴とする前記の回路形成用転写シート。

前記接着シートは、紫外線あるいは電子線の照射で前記（１）の加熱消滅性材料成分が架橋し硬化していることを特徴とする前記の回路形成用転写シート。

前記回路形成用転写シートを用いた回路基板の製造方法であって、

前記回路形成用転写シートの回路パターン上に絶縁基板又はセラミックグリーンシートを圧着し、前記回路パターンを前記絶縁基板又はセラミックグリーンシートに付着又は埋め込ませる工程と、

加熱消滅性材料を加熱により分解させ、前記回路パターンを前記絶縁性基板又はセラミックグリーンシートに転写する工程と、を有することを特徴とする回路基板の製造方法。

前記回路形成用転写シートを用いた回路基板の製造方法であって、

前記回路形成用転写シートの金属箔又は導電ペースト層をパターンニングすることにより回路パターンを形成する工程と、

前記回路パターン上に、絶縁基板又はセラミックグリーンシートに圧着し、

前記回路パターンを前記絶縁基板又はセラミックグリーンシートに付着又は埋め込ませる工程と、

加熱消滅性材料を加熱により分解させ、前記回路パターンを前記絶縁性基板又はセラミックグリーンシートに転写する工程と、を有することを特徴とする回路基板の製造方法。

前記加熱消滅性材料は、架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン樹脂からなり、前記加熱の温度は150℃～170℃の範囲に設定することを特徴とする前記の回路基板の製造方法。

前記被転写部品は、電子部材である前記転写シート。

(34) 被処理基板表面に前記(1)の加熱消滅性材料からなる加熱消滅性樹脂膜を形成する工程と、前記加熱消滅性樹脂膜に対して選択的に熱エネルギー照射し、前記熱エネルギー照射領域の加熱消滅性樹脂膜を消滅させて加熱消滅性樹脂膜のパターンを形成する工程と、を含むパターン形成方法。

前記加熱消滅性樹脂膜に対する選択的な熱エネルギー照射は、レーザービームあるいは電子ビームによる直接描画の方法で行うことを特徴とする前記パターン形成方法。

(35) 被処理基板表面に前記(1)の加熱消滅性材料からなる加熱消滅性樹脂膜を形成する工程と、

フォトリソに形成したパターンを露光光の照射により前記加熱消滅性樹脂膜に露光転写する工程と、

前記露光転写後において前記加熱消滅性樹脂膜に加熱処理を施し、前記露光転写の工程で前記露光光が照射しない領域の加熱消滅性樹脂膜を選択的に消滅させて加熱消滅性樹脂膜のパターンを形成する工程と、を含むパターン形成方法。

前記露光転写の工程において、前記露光光が照射した領域の加熱消滅性樹脂膜は架橋し光硬化することを特徴とする前記パターン形成方法。

前記加熱処理における温度は、前記露光光が照射しない領域の加熱消滅性樹脂膜が分解し消滅する温度よりも高く、前記露光光が照射した領域の加熱

消滅性樹脂膜が分解し消滅する温度よりも低く設定することを特徴とする前記パターン形成方法。

前記加熱消滅性樹脂膜は、架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン樹脂組成物から成ることを特徴とする前記パターン形成方法。

前記加熱消滅性樹脂膜のパターンを形成後に全面を光照射することを特徴とする前記パターン形成方法。

前記加熱消滅性樹脂膜のパターンを前記被処理基板のエッチングマスクにし前記被処理基板を選択的にエッチング加工した後に、加熱処理を施し前記加熱消滅性樹脂のパターンを分解し除去することを特徴とする前記パターン形成方法。

前記被処理基板表面に形成した前記加熱消滅性樹脂のパターンの上部から全面にスパッター法で導電体膜を成膜する工程と、

加熱処理を施し前記加熱消滅性樹脂を分解し消滅させ、前記導電体膜をリフトオフする工程と、を有して導電体膜のパターンを形成することを特徴とする前記パターン形成方法。

前記加熱消滅性樹脂膜のパターンを電解メッキのマスクにし前記被処理基板表面に金属膜をメッキする工程と、

加熱処理を施し前記加熱消滅性樹脂を分解し消滅させる工程と、を有して金属膜のパターンを形成することを特徴とする前記パターン形成方法。

前記加熱処理は、酸素雰囲気で150℃～250℃の温度で行うことを特徴とする前記パターン形成方法。

前記加熱処理は、窒素雰囲気で200℃～250℃の温度で行うことを特徴とする前記パターン形成方法。

本発明の加熱消滅性材料は、常温では劣化や分解が起こり難く、比較的低温で加熱することにより短時間のうちに消滅させることができる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、前記ポリオキシアルキレン樹脂が、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレン、ポリオキシテトラメチレン又は、ポリオキシプロピレンとポリオキシエチレン及び／もしくはポリオキシテト

ラメチレンとの混合樹脂であることにより、凝集力の低いポリオキシプロピレンと凝集力の高いポリオキシエチレン及び／又はポリオキシテトラメチレンを組み合わせることが可能となり、本発明の消滅性材料の凝集力を用途・用法に応じて調整することが可能となる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、前記混合樹脂中のポリオキシプロピレンの含有率が50質量%以上であることにより、消滅する温度と消滅するまでの時間とをより適切に調整することができる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、前記ポリオキシアルキレン樹脂の数平均分子量が500～500万であることにより、揮発性が強くなり過ぎず、本発明の消滅性材料をより安定的に扱うことが可能となり、また速やかな消滅がより確実になる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、分解促進剤を含むことにより、より低温または短時間のうちに消滅させることができる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、前記分解促進剤が過酸化物であることにより、分解促進剤に基づく分解残渣をも低く抑えることができる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、前記分解促進剤がアゾ化合物であることにより、促進剤による分解促進と同時に、アゾ化合物の分解で発生する窒素ガスのため、分解物の揮発性を促進することができる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、分解遅延剤を含むことにより、消滅時間および時間を各利用用途に適したものに制御することができる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、前記分解遅延剤がメルカプト化合物、アミン化合物、有機錫、有機ホウ素のいずれかであることにより、本発明の加熱消滅性材料を構成しているポリオキシアルキレンの分解を遅らせることができる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、酸素を含む雰囲気下では分解速度が高まり、より低温下で分解させることができるとともに、残渣の残留を低減することができる。この性質を利用して、この加熱消滅性材料は、本来の分解温度まで加熱することができない、酸素を含む雰囲気下で150～300℃

中の所定の温度に加熱することで消滅させることができ、種々の分野での適用が可能となる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、嫌気性雰囲気下では、分解速度が低下する。このため微細パターン形成に用いるような場合には、高精度のパターン形成が可能となる。また、嫌気性雰囲気下では分解温度を高くすることができる。また、嫌気性雰囲気下で150～350℃中の所定の温度に加熱して消滅させることにより、本来の分解温度では分解しないようにすることができる、適用範囲を広くすることができる。

すなわち、雰囲気中の酸素濃度を高めていくことにより加熱温度を下げるることができる。また、雰囲気中の酸素濃度を低下させれば大気中での加熱温度では分解せずより高い温度で分解を開始するようにさせることができる。したがって、雰囲気中の酸素濃度によって加熱消滅性材料の分解温度を広い範囲で調節することができる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、減圧下では、分解による生成物の揮発性が高まるため、残渣を少なくすることができる。また減圧下で5分以下に150～350℃中の所定の温度に加熱することで消滅することにより、加熱時間を少なくすることができるため、加熱によってダメージを受けやすい材料にも適用可能となる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、100℃以下の温度ではシート形状をもつ加熱消滅性シートからなるものとすることができる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、未架橋のポリオキシアルキレン樹脂であり数平均分子量が5000～500万であることにより、未架橋のポリオキシアルキレン樹脂を用いた場合でも、好適に常温でシート形状を維持することができる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、架橋されたポリオキシアルキレン樹脂を含むことにより、基材により補強しなくても、好適に常温でシート形状を維持することができる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、前記架橋されたポリオキシアルキレン

樹脂が、架橋性官能基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体を架橋剤で架橋したものであることにより、常用温度での凝集力が著しく増加し、シート状やフィルム状の形態を維持しやすくなり、シート状やフィルム状としての取り扱いが容易になる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、未架橋のポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む未架橋の重合体を含むものであっても、基材により補強することにより、好適に常温でシート形状を維持することができる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、基材により補強されていることにより、未架橋のポリオキシアルキレン樹脂を用いた場合でも、好適に常温でシート形状を維持することができる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、架橋性官能基を有するポリオキシアルキレングリコールまたはポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体と架橋剤とを含み、 $20^{\circ}\text{C}$ における粘度が $1$ から $500\text{万mPa}\cdot\text{s}$ であることにより、通常の使用温度では劣化や分解が起こり難くペーストの形態を維持し、光等により架橋し硬化物となり、そして、該硬化物が比較的低温で加熱することにより短時間のうちに消滅するものとすることができる。

また、本発明の前記加熱消滅性材料は、重合性不飽和基を有する化合物を $30$ 質量％以下含有することにより、前記加熱消滅性材料の特性を維持しながら、更に速硬化性を得ることができる。

また、本発明の前記加熱消滅性材料は、 $20^{\circ}\text{C}$ における粘度が $1\sim100\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることにより、スピンコート法、引き上げ法、浸漬法などによって、所望の領域に均一に形成することができる。

また、本発明の前記加熱消滅性材料は、 $20^{\circ}\text{C}$ における粘度が $500\sim10\text{万mPa}\cdot\text{s}$ であることにより、刷毛塗り法などによって所望の領域に形成することができる。



また、本発明の前記加熱消滅性材料は、20℃における粘度が20～1000 mPa・sであることにより、スクリーン印刷法などにより、所望のパターンをなすように形成することができる。

また、本発明の前記加熱消滅性材料は、前記架橋性官能基が、加水分解性シリル基、イソシアネート基、エポキシ基、オキセタニル基、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、重合性不飽和炭化水素基から選択される少なくとも1つであることにより、公知の架橋反応条件を選べるため、容易に架橋反応を制御することができる。

すなわち、加水分解性シリル基の場合、有機錫、有機アルミニウム、有機ホウ素といったルイス酸や、塩酸といった無機酸、トリエチルアミン・アンモニア・水酸化ナトリウムといった公知の架橋剤を用いることができる。

イソシアネート基の場合、多価アルコール、多価アミン、有機錫、一分子中に酸無水物構造を複数個有する化合物といった公知の架橋剤を用いることができる。

エポキシ基の場合、一級アミノ基を複数個有する化合物、三級アミン、カルボキシル基を複数個有する化合物、光酸発生剤、光アミン発生剤、一分子中に酸無水構造を複数個有する化合物といった公知の架橋剤を用いることができる。

オキセタニル基の場合、光酸発生剤といった公知の架橋剤を用いることができる。

酸無水物基の場合、多価アルコール、一級アミノ基を複数個有する化合物といった公知の架橋剤を用いることができる。

カルボキシル基の場合、エポキシ基を複数個有する化合物、水酸基を複数個有する化合物といった公知の架橋剤を用いることができる。

水酸基の場合、イソシアネート基を複数個有する化合物といった公知の架橋剤を用いることができる。

重合性不飽和炭化水素基の場合、有機過酸化物、多価メルカプタン、一級アミノ基を複数個有する化合物といった公知の架橋剤を用いることができる。

また、本発明の前記加熱消滅性材料は、 $150 \sim 220^{\circ}\text{C}$ の温度雰囲気下で消滅することにより、光学部品の仮止め、低温半田を用いた半導体装置の実装工程などで消滅させることができるため、仮止めに用いたり、種々の用途に適用することができる。

また、本発明の前記加熱消滅性材料は、 $220 \sim 280^{\circ}\text{C}$ の温度雰囲気下で消滅することにより、鉛フリー半田を用いた半導体装置の実装工程などで消滅させることができるため、仮止めに用いたり、種々の用途に適用することができる。

また、本発明の前記加熱消滅性材料は、 $280 \sim 350^{\circ}\text{C}$ の温度雰囲気下で消滅することにより、アルミニウム配線上に多孔質薄膜を形成するような場合にも適用可能であり、種々の用途に適用することができる。

また、本発明の前記加熱消滅性材料は、硬化物が $150 \sim 220^{\circ}\text{C}$ の温度雰囲気下で消滅することにより、光学部品の仮止め、低温半田を用いた半導体装置の実装工程などで消滅させることができるため、仮止めに用いたり、種々の用途に適用することができる。

また、本発明の前記加熱消滅性材料は、硬化物が $220 \sim 280^{\circ}\text{C}$ の温度雰囲気下で消滅することにより、鉛フリー半田を用いた半導体装置の実装工程などで消滅させることができるため、仮止めに用いたり、種々の用途に適用することができる。

また、本発明の前記加熱消滅性材料は、硬化物が $280 \sim 350^{\circ}\text{C}$ の温度雰囲気下で消滅することにより、アルミニウム配線上に多孔質薄膜を形成するような場合にも適用可能であり、種々の用途に適用することができる。

また、本発明の多孔質材料の製造方法は、骨格形成用の架橋性材料と加熱消滅性材料が均一に分散された状態で、加熱すれば、低温下で作業性よく加熱消滅性材料を消滅させることができるため、均一に空孔が分散し、骨格形成用の架橋性材料がこの空孔を囲むように、強固な骨格相構造を形成することができる。従って、半導体装置の製造工程において他の素子領域に悪影響をおよぼすことなく成膜することができる。また必要に応じて骨格相を構成

する架橋性材料を自由に選択することができ、用途に応じて信頼性の高い多孔質材料を形成することができる。また、150から350℃、望ましくは150℃から200℃の低温下で膜質の優れた多孔質材料を形成することができるため、骨格相を構成する架橋性材料の選択に際しても自由度が高い。特に半導体装置の層間絶縁膜として使用する際には、200℃以下という極めて低い温度で形成できるため素子の劣化を招くことなく形成することができる。また成膜方法についても、スピン塗布法、印刷塗布法、など適宜組成を調整することにより選択可能である。さらにまた多孔質シートを形成することも容易である。この多孔質シートを、接着性樹脂を用いて半導体基板表面に貼着し、層間絶縁膜として使用することも可能である。

また、本発明の多孔質材料の製造方法は、前記加熱が、150～350℃の温度及び10分以内の加熱時間の加熱条件により行われることにより、高温工程を経ることなく形成できることから、製造が容易でかつ信頼性の高い方法である。また半導体装置の製造工程において、層間絶縁膜の形成などに使用しても、既に形成されている拡散層の伸びや、配線層の劣化を生じることなく信頼性の高い半導体装置を提供することが可能となる。

また、本発明の多孔質材料の製造方法は、前記骨格形成用の架橋性材料（a）がアルコキシシランであり、前記架橋性材料を架橋させ骨格相を形成する工程が、前記アルコキシシランの縮合により無機シラン化合物相を形成する工程であることにより、強固でかつ酸や塩基に対する劣化を防止し、信頼性の高い多孔質材料を形成することができる。

また、本発明の多孔質材料の製造方法は、前記加熱消滅性材料（b）は、酸素原子含有量が15～55質量%で、150～350℃中の所定の温度に加熱することにより10分以内に重量の95%以上が消滅することにより、半導体装置の製造方法において、素子領域や配線の劣化を招くことなく形成することができる。

また、本発明の前記多孔質材料の製造方法は、前記ポリオキシアルキレン樹脂の数平均分子量が5000～500万であることにより、揮発性が強く

なり過ぎず、前記加熱消滅性材料（b）をより安定的に扱うことが可能となり、また速やかな消滅がより確実になる。

また、本発明の前記多孔質材料の製造方法は、前記骨格形成用の架橋性材料（a）100重量部に対し、前記加熱消滅性材料（b）を5～1000重量部の範囲で用いることにより、低誘電率と強度を十分に兼ね備えた多孔質材料を得ることができる。

また、本発明の前記の多孔質材料の製造方法は、前記前駆体は、前記骨格形成用の架橋性材料（a）が部分加水分解縮合した複合材であり、前記複合材を被処理基板上に塗布した後に加熱することにより、半導体基板上への形成が極めて容易に実現可能となる。

また、本発明の前記多孔質材料の製造方法は、前記被処理基板は半導体素子の形成された半導体基板であり、前記半導体素子の間を接続する配線層間の層間絶縁膜として、前記多孔質材料を形成することにより、低誘電率でかつ機械的強度の高い層間絶縁膜を形成することができる。

また、本発明の前記多孔質材料の製造方法は、前記前駆体の加熱は、第1の加熱処理と、前記第1の加熱処理より高い温度の第2の加熱処理とで行われることにより、まず、低温下で少しずつ加熱消滅性材料を消滅させた上で、高温にし、より高速で加熱消滅性材料を消滅させることにより、より均一な多孔質材料を形成することができる。

また、前記の製造方法により得られた多孔質材料は、均質で機械的強度の高いものとすることができる。

また、前記多孔質材料は多孔質膜であり、該多孔質膜を層間絶縁膜として備えることにより、低誘電率で、機械的強度が高い膜の電子部品とすることができる。

また、本発明の転写シートによれば、加熱消滅性接着樹脂層の上に被転写部品が接着しているため、転写後、加熱のみで容易にこの加熱消滅性接着樹脂層を消滅させることができる。

本発明の転写シートからなる導電性微粒子転写シートは、シート状の加熱

消滅性接着樹脂上に導電性微粒子が接着し配置されていることにより、位置ずれのない接続が可能となる。

また、前記導電性微粒子転写シートは、前記導電性微粒子が、前記シート状の加熱消滅性接着樹脂の表面から裏面に貫いて埋め込まれていることにより、まず導電性微粒子転写シートの一方の面に半導体チップまたは半導体ウェハを重ねて、この半導体チップまたは半導体ウェハの電極パッドに導電性微粒子の一方の面を当接させ、導電性微粒子表面の熔融温度に加熱することにより、導電性微粒子は、電極パッドに固着され、加熱消滅性樹脂は消失し、導電性微粒子と電極パッドとの位置ずれのない接続を実現することができる。

また、前記導電性微粒子転写シートは、前記導電性微粒子は、電子部品の電極にバンプ接合を行うものであって、導電性微粒子が前記電極上に溶着するものであることにより、半田などの接合剤を用いることなく加熱のみで容易に接続可能となる。

また、前記導電性微粒子転写シートは、前記電子部品が、半導体チップ、樹脂封止のなされた半導体装置あるいは配線基板であることにより、半導体チップ、樹脂封止のなされた半導体装置、配線基板上へのバンプの形成を容易にかつ位置ずれのないものとすることができる。

また、前記導電性微粒子転写シートは、前記導電性微粒子が、少なくとも表面にハンダを有していることにより、加熱のみで融着させることができる。

また、前記導電性微粒子転写シートは、前記導電性微粒子が、BGAパッケージのハンダボールバンプを形成することにより、ハンダボールバンプを位置ずれなしに容易に形成することができる。

また、前記導電性微粒子転写シートは、前記導電性微粒子が、半導体チップ上のバンプを形成することにより、位置ずれなしにバンプを形成とすることができる。

また、前記導電性微粒子転写シートは、前記加熱消滅性接着樹脂が、ポリオキシアルキレン樹脂を含んで成ることにより、残渣なしに低温で導電性微粒子転写シートの除去が可能となる。

また、前記導電性微粒子転写シートは、前記加熱消滅性接着樹脂が、ポリオキシアルキレン樹脂組成物を含む塗布被膜で形成されていることにより、導電性微粒子の配置固定が容易となる。

また、前記導電性微粒子転写シートは、前記加熱消滅性接着樹脂が、減圧下では、分解による生成物の揮発性が高まるため、残渣を少なくすることができる。また減圧下で5分以下に150～350℃中の所定の温度に加熱することで消滅することにより、加熱時間を少なくすることができるため、加熱によってダメージを受けやすい導電性微粒子にも適用可能となる。

また、前記の導電性微粒子を電極に接続する方法は、電子部品の電極の位置に導電性微粒子が接触又は非接触状態で配置されるように加熱消滅性接着シート上に導電性微粒子が配置されている導電性微粒子転写シートと前記電子部品とを重ねた後、前記導電性微粒子を前記電子部品の電極に溶着させて接続し、また、加熱により加熱消滅性接着シートを消滅させることにより、位置精度よくかつ作業性のよい接続を実現することができる。

また、前記の導電性微粒子を電極に接続する方法は、電極面が形成された電子部品表面に加熱消滅性接着樹脂からなるペーストを流延して加熱消滅性樹脂層を形成させ、前記加熱消滅性樹脂層を介して前記電極面に導電性微粒子を配置し接着させた後、前記導電性微粒子を前記電子部品の電極に溶着させて接続し、また、加熱により加熱消滅性樹脂層を消滅させることにより、位置精度よくかつ作業性のよい接続を実現することができる。

また、前記の導電性微粒子を電極に接続する方法は、電極面が形成された電子部品表面に加熱消滅性接着樹脂の組成物を含む溶液を塗布し、この塗布被膜から加熱消滅性樹脂層を形成し、前記加熱消滅性樹脂層を介して前記電極面に導電性微粒子を配置し接着させた後、前記導電性微粒子を前記電子部品の電極に溶着させて接続し、また、加熱により加熱消滅性樹脂層を消滅させることにより、位置精度よくかつ作業性のよい接続を実現することができる。

また、前記の導電性微粒子を電極に接続する方法は、前記加熱消滅性接着

樹脂の組成物を含む溶液を塗布し塗布被膜を形成した後に、前記塗布被膜に紫外線を照射し前記加熱消滅性樹脂層を形成することにより、光照射によってパターン形成を行うことができ、フォトレジストを使用することなく電極のパターン形成が可能となる。

また、前記の導電性微粒子を電極に接続する方法は、前記加熱消滅性接着シートあるいは前記加熱消滅性樹脂層の所定の領域にレーザー光照射で窪みを形成し、前記窪みに前記導電性微粒子を接着し配置することにより、導電性微粒子が加熱消滅性シートあるいは加熱消滅性樹脂層の所定の領域にレーザー光照射で窪みを形成し、この窪みに導電性微粒子を接着し配置する。このようにすることで、導電性微粒子が加熱消滅性シートあるいは加熱消滅性樹脂層の所定の領域に安定して接着させることができる。

また、前記の導電性微粒子を電極に接続する方法は、前記電子部品が、半導体チップ、樹脂封止のなされた装置あるいは配線基板であることにより、容易にバンプの形成を行うことができる。

また、前記の導電性微粒子を電極に接続する方法は、前記導電性微粒子が、少なくとも表面にハンダを有していることにより、導電性微粒子をハンダ固着する一方で加熱消滅性材料による接合を実現することができる。

また、前記の導電性微粒子を電極に接続する方法は、前記導電性微粒子が少なくとも表面にハンダを有しており、前記導電性微粒子の溶着と前記加熱消滅性材料の消滅とをハンダリフロー温度の加熱で同時に行うことにより、ハンダボールなどの導電性微粒子の基板への接合をリフロー工程の加熱と同時に実現することが可能となる。

また、前記転写シートである回路形成用転写シートは、加熱消滅性材料、又は、加熱消滅性材料を含有する組成物からなる接着シートが分解により固体形状を失う。

このような構成により、前記接着シートは、加熱処理を施すことで容易に分解し消滅させることができるために、微細でかつ高密度の回路パターンを絶縁基板に転写することが容易になり、微細で高密度の配線を有する回路基

板が高精度に形成できるようになる。

また、前記接着シートは、加熱により固体形状が変形し、前記回路パターン、金属箔あるいは導電ペースト層から分離する。

このように接着シートが加熱消滅性材料を一部に有し複合膜で成る構成にすることにより、加熱処理を施すことで加熱消滅性材料の分解により発生した気体により接着シートの接着力が大幅に低下し、接着シートと回路パターンが容易に分離するため、微細でかつ高密度の回路パターン、あるいは金属箔、導電ペーストを絶縁基板に転写することが容易になり、微細で高密度の配線を有する回路基板が高精度に形成できるようになる。

ここで、好ましくは、前記加熱消滅性材料は、更に、エネルギー刺激により架橋する架橋性樹脂成分を含有する構成を有している。そして、前記接着シートは、紫外線あるいは電子線の照射で前記加架橋性樹脂成分が架橋し硬化している。

この構成により、接着シートの適度な硬化を付与するために熱処理は不要になり、硬化工程での熱処理による加熱消滅性材料の分解を皆無にし、高品質の回路形成用転写シートを得ることが可能になる。

そして、前記回路形成用転写シートの転写シートは、架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン樹脂からなる加熱消滅性材料樹脂を含む構成により、上述した加熱処理の温度を200℃以下である比較的低温度にすることが可能になる。

また、前記の回路基板の製造方法は、微細で高密度の配線を有する回路基板が高い生産性および簡便な作業性のもとに高精度に製造できるようになる。

そして、好ましくは、前記加熱消滅性材料は、架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン樹脂からなり、前記加熱の温度は150℃～170℃の範囲に設定することより、回路基板の製造において、回路基板を長時間高温にさらすことはなく回路基板の材質あるいは性能に悪影響を与えることは皆無になる。また、加熱処理の装置も大がかりでなく簡便な構造にすることができる。更には、加熱処理での許容できる加熱温度が200℃以下の比較的



低温になる電子部品の製造において、その特性変化は全くなく非常に有効になる。

また本発明の転写シートによれば、前記被転写部品は、電子部品であるため、位置精度よく所望の領域に接着することが可能となる。例えば、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) あるいはNEMS (Nano Electromechanical Systems) 技術を用いて形成したラック、ピニオンなどの機械部品あるいはカンチレバーやエアブリッジなどを実装する際の位置決めに極めて有効である。例えば、シリコンウェハ上に形成したカンチレバーに加熱消滅性接着樹脂層を形成し、半導体集積回路を形成した別のシリコンウェハ上に位置決めを行い、貼り付けることにより、容易に加速度センサを形成することができる。またシリコンウェハ上に形成したMEMSスイッチ用ビームに加熱消滅性接着樹脂層を形成し、半導体集積回路および電気機械フィルタなどを形成したGaAsウェハ上に位置決めを行い、貼り付けることにより、受信装置などを容易に形成することができる。

また、本発明のパターン形成方法は、従来のレジスト膜を用いてパターン形成する場合において、レジスト膜へのパターン直接描画あるいは露光転写の後において必須になっているレジスト現像工程が全く不要になり、パターン形成が大幅に簡素化されてパターン形成技術が低コスト化する。

また、従来のフォトリソグラフィ技術と異なり、作業効率性が向上してパターン形成技術の低コスト化が可能になると共に高精度なパターン形成技術が実現できる。

また、半導体デバイス等の製造において用いられる各種材料のパターン形成が大幅に簡便化され、その製造コストが大幅に低減するようになる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の多孔質材料を層間絶縁膜とする半導体デバイスの製造工程順の断面図である。第2図は、導電性微粒子転写シートの使用形態1を説明するためのBGAパッケージのハンダボールバンプの形成工程順の断面

図である。第 3 図は、導電性微粒子転写シートの使用形態 2 に使用する導電性微粒子転写シートの平面図と断面図である。第 4 図は、導電性微粒子転写シートの使用形態 2 のハンダボールバンプ形成における一工程断面図である。第 5 図は、導電性微粒子転写シートの使用形態 3 を説明するための半導体ウェハ上バンプの形成工程順の断面図である。第 6 図は、回路形成用転写シートの断面図である。第 7 図は、回路基板の製造工程順の断面図である。第 8 図は、別の回路基板の製造工程順の断面図である。第 9 図は、半導体チップ上の再配列配線形成の工程順の断面図である。第 10 図は、従来の技術を説明するための回路基板の製造工程順の断面図である。第 11 図は、本発明のパターン形成の第 1 の実施形態を説明するための工程順の断面図である。第 12 図は、本発明のパターン形成の第 2 の実施形態を説明するための工程順の断面図である。第 13 図は、本発明のパターン形成の第 3 の実施形態を説明するための工程順の断面図である。第 14 図は、上記工程に引き続いたパターン形成工程順の断面図である。第 15 図は、本発明のパターン形成の第 4 の実施形態を説明するための一部工程順の断面図である。第 16 図は、従来の技術を説明するためのパターン形成の工程順の断面図である。第 17 図は、上記工程に引き続いたパターン形成工程順の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳述する。

本発明の加熱消滅性材料は、ポリオキシアルキレン樹脂を主成分とし、酸素原子含有量が 15～55 質量%で、150～350℃中の所定の温度に加熱することにより 10 分以内に重量の 95%以上が消滅するものである。

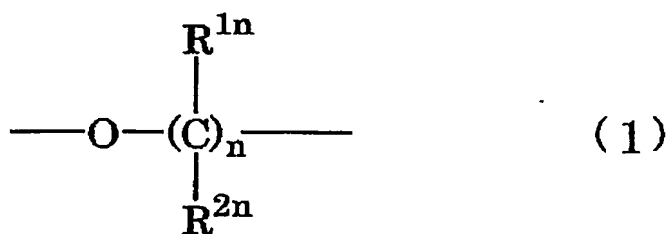
本発明の加熱消滅性材料としては、特に限定されないが、主として、常温でシート形状を維持するものと、常温ではペーストの形態を維持し、光等により架橋し硬化物となるもの等が挙げられる。

また、本発明の加熱消滅性材料のポリオキシアルキレン樹脂とは、未架橋のものと架橋されたものとの双方を纏めて意味するものである。

また、本発明の加熱消滅性材料のポリオキシアルキレン樹脂としては、特に限定されないが、ポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体等が挙げられる。

上記ポリアルキレングリコールとしては特に限定されないが、例えば、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等が挙げられる。なかでも、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレン、ポリオキシテトラメチレン又は、ポリオキシプロピレンとポリオキシエチレン及び／もしくはポリオキシテトラメチレンとの混合樹脂として用いることが好ましく、混合樹脂中のポリオキシプロピレンの含有率が50質量%以上であることがより好ましい。このような混合樹脂を用いれば、樹脂の混合割合を調整することにより、消滅する温度と消滅するまでの時間とを調整することができる。また、固形のポリオキシエチレングリコール及び／又はポリオキシテトラメチレングリコールとの混合樹脂として用いると粘着性がなく、ホットメルトタイプの樹脂シートから粘着シートまで広く性状を変えることができ好ましい。

上記ポリオキシアルキレンをセグメントとして含む共重合体におけるポリオキシアルキレンセグメントとは、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を2個以上有するセグメントを意味する。



式(1)中、 $n$ は1以上の整数を表し、 $\text{R}^{1n}$ 、 $\text{R}^{2n}$ は $n$ 番目の置換基であって、水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、エーテル基、エステル基からなる群より

選択される 1 種以上を組み合わせ得られる置換基を表す。

なお、上記一般式 (1) で表される繰り返し単位が 1 個である場合には、本発明の加熱消滅性材料を加熱により完全に消滅させることが難しくなる。また、上記一般式 (1) で表される繰り返し単位を 2 個以上有するセグメントに架橋点がなく他のセグメントにより架橋されたゲル状樹脂である場合であっても、架橋点間に上記ポリオキシアルキレンセグメントが存在する場合には、本発明の加熱消滅性材料に用いることができる。更に、上記ポリオキシアルキレンをセグメントとして含む共重合体は鎖延長剤を用いて鎖状にセグメントを連結させていてもよい。

上記ポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体としては特に限定されず、例えば、ポリメチレングリコール (ポリアセタール)、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレングリコール、及び、これら複数のセグメントを含むもの等が挙げられる。また、これより得られる、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド等が挙げられる。また、これら、ポリオキシアルキレンセグメントをグラフト鎖に有する (メタ) アクリルポリマーやポリスチレン等のビニル重合体等が挙げられる。これら、複数の樹脂を組み合わせ用いてもよい。

上記ポリオキシアルキレン樹脂の数平均分子量は、500～500万であることが好ましい。該数平均分子量が500より低い場合、揮発性が強くなり、本発明の消滅性材料を安定的に扱うことが困難な場合がある。一方、500万を超えると凝集力に優れるものの、絡み合い効果により速やかな消滅が困難な場合がある。

詳細には、該数平均分子量は、本発明の加熱消滅性材料の使用用途、使用形態に応じて適宜選択されるものである。

また、本発明の加熱消滅性材料には、分解促進剤又は分解遅延剤を含ませることによって、その分解速度及び分解温度を、使用用途、使用形態に応じて適宜制御することができる。

分解促進剤としては、特に限定されないが、アゾジカルボンアミドなどのアゾ化合物、硫酸鉄、硝酸ナトリウム、ナフテン酸コバルト等の重金属化合物；シュウ酸、リノレイン酸、アスコルビン酸等のカルボン酸類；ハイドロキノン、過酸化物、酸化錫等が挙げられる。

上記過酸化物としては、特に限定されず、無機過酸化物であっても有機過酸化物であっても良い。具体的には、無機過酸化物として、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸アンモニウム、過ヨウ素酸カリウム等を等を挙げることができる。

有機過酸化物としては特に限定されないが、本発明の加熱消滅性材料に貯蔵安定性を要する場合には、10時間半減期温度が100℃以上であるものが好適である。10時間半減期温度が100℃以上の有機過酸化物としては、例えば、p-メンタンヒドロキシパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロキシパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロキシパーオキシド、クメンヒドロキシパーオキシド、t-ヘキシルヒドロキシパーオキシド、t-ブチルヒドロキシパーオキシド等のヒドロキシパーオキシド；ジクミルパーオキシド、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピルベンゼン)、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルパーオキシド；1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、n-ブチル4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)ブ

ロパン等のパーオキシケタール；*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシ3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*m*-トルイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*m*-ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、*t*-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート等のパーオキシエステル等を挙げることができる。

上記アゾ化合物としては、特に限定されないが、具体的には、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2, 2-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルヴァレロニトリル)、2, 2-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)等を挙げることができる。

なお、上記過酸化物およびアゾ化合物を含有することにより、本発明の加熱消滅性材料を加熱して消滅させた後の炭化物の残渣の発生も抑制することができる。特に過酸化物のなかでも、灰分残渣の発生を抑制することから、有機過酸化物が好ましい。

上記分解遅延剤としては、特に限定されないが、メルカプト化合物、アミン化合物、有機錫、有機ホウ素等が挙げられる。

上記メルカプト化合物としては、特に限定されないが、具体的には、プロパンチオール、ブタンチオール、ペンタンチオール、1-オクタンチオール、ドデカンチール、シクロペンタンチオール、シクロヘキサノチオール、1, 3-プロパンジオール等を挙げることができる。

上記アミン化合物としては、特に限定されないが、具体的には、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、ドデシルアミン、イソプロピルア

ミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、メチルアニリン等を挙げることができる。

上記有機錫としては、特に限定されないが、具体的には、ジメチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジウラレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ビス（2，4－ペンタンジオン）、ジラウリル錫ジウラレート等を挙げることができる。

上記有機ホウ素としては、特に限定されないが、具体的には、トリメチルボレート、トリプロピルボレート、トリブチルボレート、トリメトキシボロキシン、トリメチレンボレート等を挙げることができる。

本発明の加熱消滅性材料における、上記分解促進剤及び分解遅延剤の含有量としては、特に限定されず、その使用用途、使用形態に応じて適宜選択されるものであるが、具体的には、加熱消滅性材料に対し、1～10質量%含有することが好ましい。

また、本発明の加熱消滅性材料は、酸素を含む雰囲気下では150～300℃中の所定の温度で、嫌気性雰囲気下では150～350℃中の所定の温度で、減圧下では5分以下に150～350℃中の所定の温度で、それぞれ加熱することにより消滅する。このような、加熱の際の雰囲気下の違いによって、その分解温度範囲が変化する特性を生かし、様々な用途に適宜利用できる。

本発明の加熱消滅性材料は、100℃以下の温度ではシート形状をもつ加熱消滅性シートの形態とすることができる。

その場合、本発明の加熱消滅性材料に用いられるポリオキシアルキレン樹脂は、数平均分子量が5000～500万であることが好ましい。

該数平均分子量が5000以上であれば、100℃以下の温度において安定にシート形状を維持することができ、500万以下であれば、凝集力が高くなりすぎず濡れ性が低下することもなく、十分な接着力が得られる。

上記加熱消滅性シートの形態においては、基材により補強されているものと、基材により補強されていないものがある。

未架橋のポリオキシアルキレン樹脂を用いる場合には、該樹脂は軟らかい樹脂であることから単独ではシート形状を維持することができないことがある。従って、基材により補強されているものであることが好ましい。

例えば、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリイミドシート等の耐熱性樹脂シート；金属フィルム等の基材により補強したサポートタイプとして用いる。また、紙、プラスチック又はガラス等を素材とする織布又は不織布にポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む共重合体を含浸させてシート形状を維持させてもよい。なお、ポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体の多くも、同様に柔らかに単独ではシート形状を維持することができないことから、基材により補強してシート形状とすることが好ましい。

また、架橋されたポリオキシアルキレン樹脂を用いる場合には、単独でもシート形状を維持することができるため、基材により補強されていなくてもよい。

上記架橋されたポリオキシアルキレン樹脂の架橋形態としては特に限定されず、物理架橋であっても、化学架橋であってもよい。

ポリオキシアルキレン樹脂を物理架橋させる方法としては、例えば、重合セグメントとして結晶性セグメントを選択し結晶化させる方法や、高分子量セグメントを用いて分子鎖の絡み合いを増やす方法や、水酸基やアミノ基、アミド基等の官能基を有するセグメントを用いて水素結合を形成させる方法等が挙げられる。

ポリオキシアルキレン樹脂を化学架橋させる方法としては、例えば、架橋性官能基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体を架橋剤で架橋させる方法等が挙げられる。

上記ポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体が有する架橋性官能基としては、特に限定されないが、例えば、加水分解性シリル基、イソシアネート基、エポキシ基、オキセタニル基、



酸無水物基、カルボキシ基、水酸基、重合性不飽和炭化水素基等が挙げられる。なかでも、加水分解性シリル基、イソシアネート基、エポキシ基、オキセタニル基、酸無水物基、カルボキシ基、水酸基、重合性不飽和炭化水素基から選択される少なくとも1つであることが好ましく、加水分解性シリル基、エポキシ基、オキセタニル基から選択される少なくとも1つであることがより好ましく、加水分解性シリル基がさらに好ましい。これら架橋性官能基は単独種のもので用いてもよいし、2種以上を併用したものを併用してもよい。

上記、加水分解性シリル基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体のうち市販されているものとしては、例えば、鐘淵化学工業社製の商品名MSポリマーとしてMSポリマーS-203、S-303、S-903等、サイリルポリマーとして、サイリルSAT-200、MA-403、MA-447等、エピオンとしてEP103S、EP303S、EP505S等、旭硝子社製のエクセスターESS-2410、ESS-2420、ESS-3630等が挙げられる。

上記イソシアネート基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体は、例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、TDI、MDI等のジイソシアネートとポリプロピレングリコールとをイソシアネートモル量を水酸基モル量より多めにした条件下でウレタン化反応すること等により得ることができる。

上記エポキシ基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体のうち市販されているものとしては、例えば、共栄社化学社製エポライトシリーズ等が挙げられる。

上記重合性不飽和炭化水素基としては、(メタ)アクリロイル基、スチリル基等が挙げられる。

上記(メタ)アクリロイル基やスチリル基等の重合性不飽和基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体としては、例えば、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジ(メタ)アクリロイルオキシポリプロ

ピレングリコール、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジ(メタ)アクリロイルオキシポリエチレングリコール、 $\alpha$ - (メタ)アクリロイルオキシポリプロピレングリコール、 $\alpha$ - (メタ)アクリロイルオキシポリエチレングリコール等が挙げられる。このうち市販されているものとしては、例えば、日本油脂製ブレンマーシリーズ、新中村化学社製NKエステルMシリーズ、新中村化学社製NKエステルAMPシリーズ、新中村化学社製NKエステルBPEシリーズ、新中村化学社製NKエステルAシリーズ、新中村化学社製NKエステルAPGシリーズ、東亜合成社製アロニックスM-240、東亜合成社製アロニックスM-245、東亜合成社製アロニックスM-260、東亜合成社製アロニックスM-270、第一工業製薬製PEシリーズ、第一工業製薬製BPEシリーズ、第一工業製薬製BPPシリーズ、共栄社化学社製ライトエステル4EG、共栄社化学社製ライトエステル9EG、共栄社化学社製ライトエステル14EG、共栄社化学社製ライトアクリレートMTG-A、共栄社化学社製ライトアクリレートDPM-A、共栄社化学社製ライトアクリレートP-200A、共栄社化学社製ライトアクリレート9EG、共栄社化学社製ライトアクリレートBP-EPA等が挙げられる。

以下に、前記化学架橋に用いる架橋剤について説明する。

前記化学架橋に用いる架橋剤としては、重合体の架橋性官能基を架橋させる架橋剤であれば特に限定されないが、例えば、前記ポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体が有する架橋性官能基と反応して、それ自体が架橋体の構造中に取り込まれる作用を有するもの(以下、架橋剤(1)とも称する)と、前記ポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体が有する架橋性官能基同士を反応させる触媒としての作用を有するもの(以下、架橋剤(2)とも称する)がある。また、上記の架橋剤(1)と架橋剤(2)の双方の作用を有する架橋剤(3)がある。

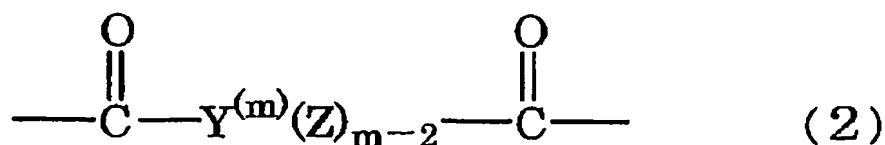
架橋剤(1)としては、特に限定されないが、具体的には以下のものが挙げられる。

上記オキセタニル基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体を架橋させる架橋剤であって、例えば、紫外線や可視光により酸が発生する光カチオン開始剤、熱カチオン開始剤である。

上記イソシアネート基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体を架橋させる架橋剤であって、例えば、水酸基を複数個持つ化合物やアミノ基を複数個持つ化合物等の活性水素を複数個持つ化合物が挙げられる。上記水酸基を複数個持つ化合物としては、例えば、エチレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ペンタエリスリトール、ポリエステルポリオール等が挙げられる。上記アミノ基を複数個持つ化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジアミノプロピレングリコール等が挙げられる。

架橋剤(2)としては、特に限定されないが、具体的には以下のものが挙げられる。

上記加水分解性シリル基を架橋させる架橋剤として、例えば、下記式(2)で表される官能基を有する光反応性触媒、紫外線や可視光により酸が発生する光カチオン開始剤、有機金属化合物、アミン系化合物、酸性リン酸エステル、テトラアルキルアンモニウムハライド(ハライド:フルオリド、クロライド、ブロマイド、ヨウダイド)、カルボキシル基等の有機酸、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸等が挙げられる。なかでも、下記式(2)で表される官能基を有する光反応性触媒が好適である。



式(2)中、 $m$ は2～5の整数を表し、 $Y(m)$ は周期表のI V B族、V B族又はV I B族の原子を表し、 $Z$ は水素基、炭化水素基、メルカプト基、アミノ基、ハロゲン基、アルコキシル基、アルキルチオ基、カルボニルオキシ基又はオキシ基を表す。

上記式(2)で表される官能基を有する光反応触媒は、上記式(2)で表される官能基のうち、異なるものを複数種有していてもよい。

上記一般式(2)で表される官能基としては、例えば、酸素、硫黄、窒素、リン及び炭素からなる群より選択される $Y(m)$ で示される原子に対し、カルボニル基が2個結合した化合物であって、 $Y(m)$ で示される原子の価数に応じて適宜、 $Z$ で示される炭化水素基又はオキシド基を有するもの等が挙げられる。

上記炭化水素基としては、例えば、脂肪族系炭化水素基、不飽和脂肪族系炭化水素基、芳香族系炭化水素基等が挙げられる。これらの炭化水素基は、本発明の目的を阻害しない範囲でアミノ基、水酸基、エーテル基、エポキシ基、重合性不飽和基、ウレタン基、ウレア基、イミド基、エステル基等の置換基を有していても良い。また、異なる炭化水素基を組み合わせ用いてもよい。

上記一般式(2)で表される官能基を有する光反応触媒は、環状化合物であってもよい。このような環状化合物としては、例えば、環状鎖の中に1個又は2個以上の同種又は異種の上記一般式(2)で表される官能基を有する化合物等が挙げられる。更に、複数個の同種又は異種の上記環状化合物を適当な有機基で結合した化合物や、複数個の同種又は異種の上記環状化合物をユニットとして少なくとも1個以上含む双環化合物等も用いることができる。

上記一般式(2)で表される官能基を有する光反応触媒としては、 $Y(m)$ で表される原子が酸素原子の場合には、例えば、酢酸無水物、プロピオン酸無水物、ブチル酸無水物、イソブチル酸無水物、バレリック酸無水物、2-メチルブチル酸無水物、トリメチル酢酸無水物、ヘキサン酸無水物、ヘプタン酸無水物、デカン酸無水物、ラウリル酸無水物、ミリスチリル酸無水物、

パルミチン酸無水物、ステアリル酸無水物、ドコサン酸無水物、クロトン酸無水物、アクリル酸無水物、メタクリル酸無水物、オレイン酸無水物、リノレイン酸無水物、クロロ酢酸無水物、ヨード酢酸無水物、ジクロロ酢酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、クロロジフルオロ酢酸無水物、トリクロロ酢酸無水物、ペンタフルオロプロピオン酸無水物、ヘプタフルオロブチル酸無水物、コハク酸無水物、メチルコハク酸無水物、2, 2-ジメチルコハク酸無水物、イソブチルコハク酸無水物、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、ヘキサヒドロ-4-メチルフタル酸無水物、イタコン酸無水物、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、2-メチルマレイン酸無水物、2, 3-ジメチルマレイン酸無水物、1-シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸無水物、グルタル酸無水物、1-ナフチル酢酸無水物、安息香酸無水物、フェニルコハク酸無水物、フェニルマレイン酸無水物、2, 3-ジフェニルマレイン酸無水物、フタル酸無水物、4-メチルフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロプロピリデン)ジフタル酸無水物、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物、1, 8-ナフタレンジカルボン酸無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物等；マレイン酸無水物とラジカル重合性二重結合を持つ化合物の共重合体として、例えば、マレイン酸無水物と(メタ)アクリレートの共重合体、マレイン酸無水物とスチレンの共重合体、マレイン酸無水物とビニルエーテルの共重合体等が挙げられる。これらのうち市販品としては、例えば、旭電化社製のアデカハードナーEH-700、アデカハードナーEH-703、アデカハードナーEH-705A；新日本理化社製のリカシッドTH、リカシッドHT-1、リカシッドHH、リカシッドMH-700、リカシッドMH-700H、リカシッドMH、リカシッドSH、リカレジンTMEG；日立化成社製のHN-5000、HN-2000；油化シェルエポキシ社製のエピキュア134A、エピキュアYH306、エピキュアYH307、エピキュアYH308H；住友化学社製のスミ

キュアーMS等が挙げられる。

上記一般式(2)で表される官能基を有する光反応触媒としては、Y(m)で表される原子が窒素原子の場合には、例えば、コハク酸イミド、N-メチルコハク酸イミド、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチル- $\beta$ -メチルコハク酸イミド、 $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -プロピルコハク酸イミド、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-(1-ピレニル)マレイミド、3-メチル-N-フェニルマレイミド、N, N'-1, 2-フェニレンジマレイミド、N, N'-1, 3-フェニレンジマレイミド、N, N'-1, 4-フェニレンジマレイミド、N, N'-(4-メチル-1, 3-フェニレン)ビスマレイミド、1, 1'-(メチレンジ-1, 4-フェニレン)ビスマレイミド、フタルイミド、N-メチルフタルイミド、N-エチルフタルイミド、N-プロピルフタルイミド、N-フェニルフタルイミド、N-ベンジルフタルイミド、ピロメリット酸ジイミド等が挙げられる。

上記一般式(2)で表される官能基を有する光反応触媒としては、Y(m)で表される原子がリン原子の場合には、例えば、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフオスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフオスフィンオキシド等が挙げられる。

上記一般式(2)で表される官能基を有する光反応触媒としては、Y(m)で表される原子が炭素原子の場合には、例えば、2, 4-ペンタンジオン、3-メチル-2, 4-ペンタンジオン、3-エチル-2, 4-ペンタンジオン、3-クロロ-2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1-ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン等のジケトン類；ジメチルマ

ロネート、ジエチルマロネート、ジメチルメチルマロネート、テトラエチル 1, 1, 2, 2-エタンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸エステル類；メチルアセチルアセトナート、エチルアセチルアセトナート、メチルプロピオニルアセテート等の $\alpha$ -カルボニル-酢酸エステル類等が挙げられる。

上記一般式（2）で表される官能基を有する光反応触媒のなかでも、ジアシルフォスフィンオキシド又はその誘導体は、消滅後の残渣が極めて少ないことから特に好適に用いられる。

上記一般式（2）で表される官能基を有する光反応触媒の配合量の好ましい使用量としては、上記加水分解性シリル基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体 100 重量部に対して 0.01 重量部、好ましい上限は 30 重量部である。0.01 重量部未満であると、光反応性を示さなくなることがあり、30 重量部を超えると、加水分解性シリル基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体を含有する組成物の光透過性が低下して、光を照射しても表面のみが架橋、硬化し、深部は架橋、硬化しないことがある。より好ましい下限は 0.1 重量部、より好ましい下限は 20 重量部である。

上記有機金属化合物として、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫フタレート、ビス（ジブチル錫ラウリン酸）オキサイド、ジブチル錫ビスアセチルアセトナート、ジブチル錫ビス（モノエステルマレート）、オクチル酸錫、ジブチル錫オクトエート、ジオクチル錫オキサイド等の錫化合物、テトラ- $n$ -ブトキシチタネート、テトライソプロポキシチタネート等のアルキルオキシチタネート等が挙げられる。

上記重合性不飽和基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体を架橋させる架橋剤として、例えば、過酸化物、アゾ化合物等の熱ラジカル型開始剤；紫外線や可視光による光ラジカル開始剤；熱又は光ラジカル開始剤とメルカプト基を複数個持つ化合物

を組み合わせる開始剤系等が挙げられる。

上記熱ラジカル開始剤としては、例えば、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、キュメンハイドロパーオキシド、tert-ヘキシルハイドロパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類、 $\alpha, \alpha'$ -ビス (tert-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル) ベンゼン、ジキュミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、tert-ブチルキュミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (tert-ブチルパーオキシ) ヘキシネン-3等のジアルキルパーオキシド類；ケトンパーオキシド類、パーオキシケタール類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシジカーボネート類、パーオキシエステル類等の有機過酸化物、又は、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'- (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 等のアゾ化合物等が挙げられる。

上記光ラジカル開始剤としては、例えば、4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル (2-ヒドロキシ-2-プロピル) ケトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\alpha, \alpha'$ -ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体化合物；ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタール等のケタール誘導体化合物；ハロゲン化ケトン；アシルフォスフィンオキシド；アシルフォスホナート；2-メチル-1-[4- (メチルチオ) フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-N, N-ジメチルアミノ-1- (4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン；ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシドビス- (2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド；ビス ( $\eta$  5



ーシクロペンタジエニル)ービス(ペンタフルオロフェニル)ーチタニウム、  
ビス( $\eta$  5ーシクロペンタジエニル)ービス[2, 6ージフルオロー3ー(1  
Hーピリー1ーイル)フェニル]ーチタニウム; アントラセン、ペリレン、コ  
ロネン、テトラセン、ベンズアントラセン、フェノチアジン、フラビン、ア  
クリジン、ケトクマリン、チオキサントン誘導体、ベンゾフェノン、アセト  
フェノン、2ークロロチオキサンソン、2, 4ージメチルチオキサンソン、  
2, 4ージエチルチオキサンソン、2, 4ージイソプロピルチオキサンソン、  
イソプロピルチオキサンソン等が挙げられる。これらは単独で用いられても  
よいし、2種以上併用されてもよい。

上記エポキシ基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキ  
レンをセグメントとして含む重合体を架橋させる架橋剤として、例えば、紫  
外線や可視光により酸が発生する光カチオン開始剤、熱カチオン開始剤、ア  
ミン化合物系硬化剤、アミド系硬化剤、酸無水物系硬化剤、メルカプト系硬  
化剤、ケチミンやD I C Y等の熱潜在性硬化剤、カルバモイルオキシイミノ  
基等を有する光アミン発生剤等が挙げられる。

上記光カチオン触媒としては、例えば、鉄ーアレン錯体化合物、芳香族ジ  
アゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、ピリジニウ  
ム塩、アルミニウム錯体/シラノール塩、トリクロロメチルトリアジン誘導  
体等が挙げられる。このうち、オニウム塩やピリジニウム塩の対アニオンと  
しては、例えば、 $SbF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、テトラキス(ペン  
タフルオロ)ボレート、トリフルオロメタンスルフォネート、メタンスルフ  
ォネート、トリフルオロアセテート、アセテート、スルフォネート、トシレ  
ート、ナイトレート等が挙げられる。これらの光カチオン触媒のうち市販さ  
れているものとしては、例えば、イルガキュアー261(チバガイギー社製)  
、オプトマーSP-150(旭電化工業社製)、オプトマーSP-151  
(旭電化工業社製)、オプトマーSP-170(旭電化工業社製)、オプト  
マーSP-171(旭電化工業社製)、UVE-1014(ゼネラルエレクト  
ロニクス社製)、CD-1012(サートマー社製)、サンエイドS I-

60L（三新化学工業社製）、サンエイドSI-80L（三新化学工業社製）、サンエイドSI-100L（三新化学工業社製）、CI-2064（日本曹達社製）、CI-2639（日本曹達社製）、CI-2624（日本曹達社製）、CI-2481（日本曹達社製）、RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074（ローヌ・プーラン社製）、UVI-6990（ユニオンカーバイド社製）、BBI-103（ミドリ化学社製）、MPI-103（ミドリ化学社製）、TPS-103（ミドリ化学社製）、MDS-103（ミドリ化学社製）、DTS-103（ミドリ化学社製）、NAT-103（ミドリ化学社製）、NDS-103（ミドリ化学社製）等が挙げられる。これらの光カチオン触媒は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

上記熱カチオン硬化剤としては、例えば、アルキル基を少なくとも1個有するアンモニウム塩、スルホニウム塩、ヨウドニウム塩、ジアゾニウム塩、三フッ化ホウ素・トリエチルアミン錯体等が挙げられる。これらの塩類の対アニオンとしては、例えば、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、テトラキス（ペンタフルオロ）ボレート、トリフルオロメタンスルフォネート、メタンスルフォネート、トリフルオロアセテート、アセテート、スルフォネート、トシレート、ナイトレート等のアニオンが挙げられる。

上記光アミン発生剤としては、例えば、カルバモイルオキシイミノ基を有する化合物、コバルトアミン錯体、カルバミン酸-*o*-ニトロベンジル、*o*-アシルオキシム等が挙げられる。

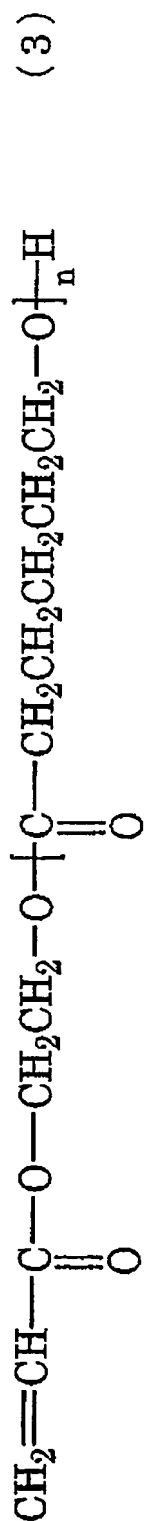
架橋剤（3）としては、特に限定されないが、 $\alpha$ ， $\omega$ -ジアミノポリオキシプロピレン等が挙げられる。

架橋されたポリオキシアルキレン樹脂を用い、加熱消滅性シートの形態をとる、本発明の加熱消滅性材料は、本発明の目的を阻害しない範囲において、架橋性官能基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体と同じ反応性中間体を経由する官能基を有する化合物を共重合性又は共架橋性成分として含有してもよい。また、架橋性

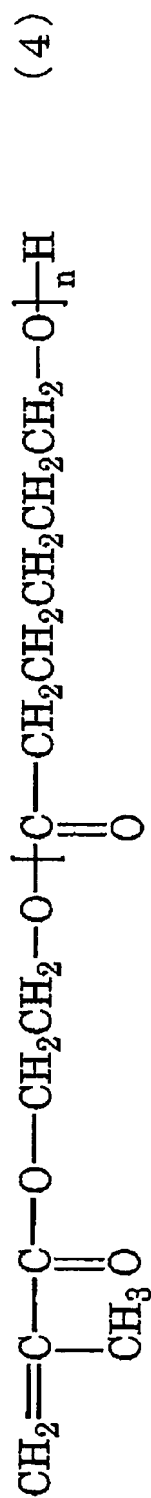
官能基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体とは異なる反応性中間体を經由する架橋性又は重合性官能基を有する化合物を共重合性又は共架橋性成分として含有してもよい。更に、これらの２種類の官能基を同時に併せ持つ化合物を含有してもよい。

上記共重合性又は共架橋性成分としては、例えば、ラジカル重合性不飽和基を有する化合物が挙げられる。このようなラジカル重合性不飽和基を有する化合物としては、例えば、スチレン、インデン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-クロロメチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-tert-ブトキシスチレン、ジビニルベンゼン等のスチリル基を持つ化合物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）

アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、5-ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシ-3-メチルブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、2-〔（メタ）アクリロイルオキシ〕エチル2-ヒドロキシエチルフタル酸、2-〔（メタ）アクリロイルオキシ〕エチル2-ヒドロキシプロピルフタル酸、下記式（3）で表される化合物、下記式（4）で表される化合物等の（メタ）アクリロイル基を持つ化合物等が挙げられる。



$$(n = 1 \sim 10)$$



$$(n = 1 \sim 10)$$

上記共重合性又は共架橋性成分としては、また、例えば、エポキシ基を有

する化合物が挙げられる。このようなエポキシ基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール型エポキシ樹脂、脂肪族環式エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ゴム変成エポキシ樹脂、ウレタン変成エポキシ樹脂、グリシジルエステル系化合物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化SBS（SBSはポリ（スチレン-*c o*-ブタジエン-*c o*-スチレン）共重合体を示す）等が挙げられる。

上記共重合性又は共架橋性成分としては、また、例えば、イソシアネート基を有する化合物が挙げられる。このようなイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ジイソシアネート酸フェニルメタン等が挙げられる。

架橋されたポリオキシアルキレン樹脂を用いる、加熱消滅性シートの形態をとる、本発明の加熱消滅性材料は、基材のないノンサポートタイプであってもよく、離型処理された又はされていない基材の片面又は両面にポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体からなる層が形成されたサポートタイプであってもよい。

前記未架橋または架橋されたポリオキシアルキレン樹脂を用いる、加熱消滅性シートの形態をとる、本発明の加熱消滅性材料は、粘着性～非粘着性までの広い性状に調整することができる。例えば、ポリプロピレングリコールが主成分であれば粘着性が高くなり、また、固形のポリエチレングリコール又はポリテトラメチレングリコールの含有量が高くなると粘着性が低くなる。更に、架橋度によっても粘着性を調整することができる。

加熱消滅性シートの形態をとる、本発明の加熱消滅性材料を製造する方法としては特に限定されず、例えば、溶剤キャスト法、押出塗工法、カレンダー法、UV塗工重合法等の公知の方法を用いることができる。

加熱消滅性シートの形態をとる、本発明の加熱消滅性材料を溶剤キャスト法により製造する方法としては、例えば、溶剤に原料となる樹脂、必要に応じて架橋剤やフィラー等の添加剤を溶解・分散させ、得られた溶液を離型処理したフィルムにキャストし、溶剤を乾燥除去する方法等が挙げられる。

加熱消滅性シートの形態をとる、本発明の加熱消滅性材料をホットメルト塗工法により製造する方法としては、例えば、原料となる樹脂、必要に応じて架橋剤やフィラー等の添加剤を加熱混合・分散させ、Tダイ等を通してホットメルト塗工する方法等が挙げられる。

加熱消滅性シートの形態をとる、本発明の加熱消滅性材料をUV塗工重合法により製造する方法としては、例えば、光架橋性官能基を有する原料樹脂、架橋性官能基に応じて選ばれる開始剤又は架橋剤と必要に応じて充填材等の各種添加剤を混合した組成物を、塗工しながら光開始剤を活性出来る光を照射する方法等を挙げることができる。

上記光照射に用いられるランプとしては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ等が用いられる。この場合において、光カチオン重合開始剤に感光する波長領域の光が含まれる場合は、適宜フィルター等によって、その光をカットして照射することもできる。

また、加熱消滅性シートの形態をとる、本発明の加熱消滅性材料をUV塗工重合法により製造する場合には、予め原料組成物に増感剤を添加してもよい。上記増感剤としては、例えば、アントラセン誘導体、チオキサントン誘導体等が挙げられる。

また、加熱消滅性シートの形態をとる、本発明の加熱消滅性材料を熱重合法により製造する方法としては、例えば、熱架橋性官能基を有する原料樹脂、架橋性官能基に応じて選ばれる開始剤又は架橋剤と必要に応じて充填材等の各種添加剤を混合した組成物を、塗工しながら加熱して重合又は架橋する方法等が挙げられる。この場合の加熱方法としては、例えば、ホットプレート、加熱プレス装置、乾燥オープン、ヒートガン、赤外線加熱装置、誘電加熱装

置、誘導加熱装置、超音波加熱装置等を挙げることができる。なお、用いる架橋性官能基が目的に応じて複数に渡る場合には、複数の製造方法を組み合わせて用いてもよい。

次に、本発明の加熱消滅性材料として、常温ではペーストの形態を維持し、光等により架橋し硬化物となる形態のもの（以下、ペースト状加熱消滅性材料とも称する）について説明する。

本発明のペースト状加熱消滅性材料は、架橋性官能基を有するポリオキシアルキレングリコールまたはポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体と架橋剤とを含み、 $20^{\circ}\text{C}$ における粘度が1から500万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ のものである。

本発明のペースト状加熱消滅性材料における、ポリオキシアルキレングリコールまたはポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体、それが有する架橋性官能基、および架橋剤については、前記と同様のものである。

但し、本発明のペースト状加熱消滅性材料における、 $20^{\circ}\text{C}$ における粘度が1から500万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 等の、常温でペーストの形態を維持するためには、架橋性官能基を有するポリオキシアルキレングリコールまたはポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体の数平均分子量は5000以下であることが好ましい。

また、本発明のペースト状の加熱消滅性材料は、重合性不飽和基を有する化合物を30質量%以下含有することにより、速硬化性が付与される。

重合性不飽和基を有する化合物の重合性不飽和基としては、特に限定されないが、例えば、スチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニルエステル基、ビニロキシ基等を挙げることができる。

上記スチリル基を持つ化合物として、特に限定されないが、例えば、スチレン、インデン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。

上記アクリル基又はメタクリロイル基を持つ化合物として、例えば、メチ



ル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、5-ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシ-3-メチルブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、2-〔（メタ）アクリロイルオキシ〕エチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸、2-〔（メタ）アクリロイルオキシ〕エチル-2-ヒドロキシプロピル-フタル酸、等を挙げることができる。

上記ビニルエステル基を持つ化合物として、例えば、酢酸ビニル、プロピ

オン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、安息香酸ビニル、珪皮酸ビニル等を挙げることができる。

上記ビニロキシ基を有する化合物として、例えば、*n*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、*tert*-アミルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、安息香酸(4-ビニロキシ)ブチル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ブタン-1, 4-ジオール-ジビニルエーテル、ヘキサ-1, 6-ジオール-ジビニルエーテル、シクロヘキサ-1, 4-ジメタノール-ジビニルエーテル、イソフタル酸ジ(4-ビニロキシ)ブチル、グルタル酸ジ(4-ビニロキシ)ブチル、コハク酸ジ(4-ビニロキシ)ブチルトリメチロールプロパントリビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサ-1, 4-ジメタノール-モノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、3-アミノプロピルビニルエーテル、2-(*N*, *N*-ジエチルアミノ)エチルビニルエーテル、ウレタンビニルエーテル、ポリエステルビニルエーテル等を挙げることができる。

本発明のペースト状加熱消滅性材料の粘度は、20℃において1から500万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の範囲であれば、特に限定されるものではないが、使用目的、使用形態、等に応じて適した粘度に選択、調製することができる。

例えば、本発明のペースト状加熱消滅性材料を、スピコート法、引き上げ法、浸漬法などによって、所望の領域に均一に形成するには、20℃における粘度が1~100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましい。

また、本発明のペースト状加熱消滅性材料を、刷毛塗り法などによって所

望の領域に形成するには、20℃における粘度が500～10万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。

また、本発明のペースト状加熱消滅性材料を、スクリーン印刷法などにより所望のパターンをなすように形成するには、20℃における粘度が20～1000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。

本発明のペースト状加熱消滅性材料は、20℃における粘度が10～50万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ と常温下では、ペースト状態を維持するが、架橋化のためのエネルギーの付与等を行うことにより、架橋硬化して、架橋硬化物が得られる。

本発明のペースト状加熱消滅性材料を架橋硬化させるには、熱による熱架橋や、光による光架橋が挙げられる。

但し熱架橋の場合、過熱により、本発明のペースト状加熱消滅性材料中のポリオキシアルキレン樹脂が分解消失することがあるため注意を要する。このような理由から、本発明のペースト状加熱消滅性材料の架橋硬化には光架橋が好ましい。

本発明のペースト状加熱消滅性材料を光架橋により架橋硬化させる場合には、該加熱消滅性材料の架橋反応を活性化できる光を照射する方法等を挙げることができる。

上記光照射に用いられるランプとしては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ等が用いられる。この場合において、光カチオン重合開始剤に感光する波長領域の光が含まれる場合は、適宜フィルター等によって、その光をカットして照射することもできる。

また、本発明のペースト状加熱消滅性材料を光架橋により架橋硬化させる場合には、該加熱消滅性材料に増感剤を添加してもよい。上記増感剤としては、例えば、アントラセン誘導体、チオキサントン誘導体等が挙げられる。

また、本発明のペースト状加熱消滅性材料を熱架橋により架橋硬化させる場合には、該加熱消滅性材料を加熱する方法、装置等を挙げることができる。この場合の加熱方法、装置としては、例えば、ホットプレート、加熱プレス

装置、乾燥オーブン、ヒートガン、赤外線加熱装置、誘電加熱装置、誘導加熱装置、超音波加熱装置等を挙げることができる。

また、本発明のペースト状加熱消滅性材料は、含まれている、架橋性官能基を有するポリオキシアルキレングリコールまたはポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体を架橋剤を用いて、部分的に架橋させ、マイクロゲル状の形態とすることができる。

本発明のペースト状加熱消滅性材料を架橋させて得られた硬化物は、100℃以下の温度では硬化物の形状を維持し、かつ、150～350℃中の所定の温度に加熱することにより10分以内に硬化物重量の95%以上が消滅する。

また、本発明の加熱消滅性材料は、液状樹脂を含有していてもよい。液状樹脂を含有することにより、本発明の加熱消滅性材料の消滅開始温度を下げることができ、150℃以上で速やかに消滅させることができる。上記液状樹脂としては、加熱消滅性シートの形状維持、消滅温度を考慮して沸点が100℃以上の化合物であれば特に限定されず、例えば、ポリエチレングリコールオリゴマー、ポリプロピレンオリゴマー、ポリテトラメチレングリコールオリゴマー、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、グリセリンモノオレイル酸エステル等が挙げられる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、酸化チタン、アルミナ、コロイダル炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、シリカ、表面処理シリカ、珪酸カルシウム、無水珪素、含水珪素、マイカ、表面処理マイカ、タルク、クレー、表面処理タルク、窒化ホウ素、窒化アルミナ、窒化炭素、カーボンブラック、ホワイトカーボン、ガラス短繊維、ガラスビーズ、ガラスバルーン、シラスバルーン、アクリルビーズ、ポリエチレンビーズ等のフィラー類を含有してもよい。これらを含有することにより、シート、または硬化物の凝集力が向上する。ただし、これらは必ず無機残渣となるものであることから、その含有量は必要最小限に抑えるべきである。

さらに、本発明の加熱消滅性材料は、シランカップリング剤を含有しても

よい。

上記シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N,N'-ビス-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ヘキサエチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ヘキサエチレンジアミン等が挙げられる。

また、本発明の加熱消滅性材料は、チタンカップリング剤を含有してもよい。

上記チタンカップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルー $n$ -ドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトライソプロピルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチルー1-ブチル)ビス(ジトリドデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチルーアミノエチル)チタネート等が挙げられる。

さらに、本発明の加熱消滅性材料は、粘着性を高める目的でロジン系、ロジンエステル系、不均化ロジンエステル系、水添ロジンエステル系、重合ロジンエステル系、テルペン樹脂系、テルペンフェノール樹脂系、芳香族変性

テルペン樹脂系、C 5・C 9石油樹脂系、水添石油樹脂系、フェノール樹脂系、クマロンーインデン樹脂系、ケトン樹脂系、キシレン樹脂系等の粘着付与樹脂を含有してもよい。

また、本発明の加熱消滅性材料は、更に、用途、用法に応じて、タレ防止剤、酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、溶剤、香料、顔料、染料等を含有してもよい。

本発明の加熱消滅性材料またはその硬化物は、150～350℃中の所定の温度に加熱することにより10分以内に重量の95%以上が消滅するものであれば、特に限定されるものではないが、使用目的、使用形態、等に応じて適した分解温度等を選択、調製することができる。

例えば、150～220℃の温度雰囲気下で消滅することにより、光学部品の仮止め、低温半田を用いた半導体装置の実装工程などで消滅させることができるため、仮止めに用いたり、種々の用途に適用することができる。

また、220～280℃の温度雰囲気下で消滅することにより、鉛フリー半田を用いた半導体装置の実装工程などで消滅させることができるため、仮止めに用いたり、種々の用途に適用することができる。

さらに、280～350℃の温度雰囲気下で消滅することにより、アルミニウム配線上に多孔質薄膜を形成するような場合にも適用可能であり、種々の用途に適用することができる。

本発明の加熱消滅性材料またはその硬化物は、100℃以下の温度では分解が起こり難く固形物の形状を維持し、150～350℃という比較的低温域において速やかに分解し固体部分のほとんどが消滅する。このため、加熱することにより、容易に被着体等から除くことができ、また、被着体等に熱的な影響も少ない。本発明の加熱消滅性材料は、例えば、ガラス繊維を仮固定するバインダー等の仮固定材として用いて使用後には加熱して仮固定を解除したり、合わせガラス用中間膜やプラズマディスプレイ熱伝導シート、壁紙、線路のジャリ固定、石材固定、石膏ボード等を固定する粘着剤として用いてリサイクル時には加熱することにより部材を傷めることなく回収できる

ようにしたり、接点間に介在させたり一方の接点を固定しておき所定温度で消滅して接点を閉じるようにした温度センサーや、金属表面保護シート、防さび用被覆材、研磨したサンプルを一時的に固定するための固定ペーストや固定シート、半導体チップや基板の補強に用いられるアンダーフィルとして用い、必要に応じて加熱して取り除いたり、レーザーアブレーション用レジスト等に用いてレジストパターン形成させたりすることができる。

本発明に係る加熱消滅性材料の用途は上記に限定されるものではない。この加熱消滅性材料は、例えば、被処理物を加工する際に加工部分の周囲の汚染を防止するためのマスキング剤として好適に用いられる。このようなマスキング剤は、例えば電子部品用基板や電子部品チップにレーザー加工によりエッチングしたり、貫通孔を形成したりする場合に、加工部分の周囲を覆うマスキング材として好適に用いられる。

従来、このようなマスキング材としては、再剥離性の粘着テープが用いられていたが、再剥離性の粘着テープからなるマスキング材では加工後に剥離する必要があった。これに対して、本発明に係る加熱消滅性材料をマスキング材として用いた場合には、加工後に、加熱することにより容易に除去することができる。加えて、本発明に係る加熱消滅性材料が透光性を有するように構成されている場合には、加工部分をも覆うようにマスキング材を適用したとしても、レーザー等により加工することができる。従って、加工部分及びその周囲を含めた領域にマスキング材を適用すればよいだけであるため、作業性が高められる。のみならず、本発明に係る加熱消滅性材料は、無溶剤でキャストし得るため、マスキング材として被処理物表面に容易に適用することができる。

上記に挙げた、本発明の加熱消滅性材料の用途の中でも、特に重要なものとして、多孔質膜、前記導電性微粒子転写シート、回路形成用転写シート、およびパターン形成について詳述する。

#### 〔多孔質膜〕

本発明の加熱消滅性材料を用いた多孔質膜の製造方法は、以下の通りであ

る。

骨格形成用の架橋性材料（a）と、ポリオキシアルキレン樹脂を主成分とし、本発明の加熱消滅性材料（b）とを含む前駆体を調整する工程と、

前記前駆体を、前記加熱消滅性材料（b）の加熱により消滅する温度以上に加熱する工程と、

前記加熱前あるいは加熱中に前記架橋性材料を架橋させ骨格相を形成する工程とを備え、

前記架橋性材料中において前記加熱消滅性材料（b）が消滅することにより前記骨格相で囲まれた多数の孔を有する多孔質材料を形成することを特徴とする。

（骨格形成用の架橋性材料（a））

多孔質材料のマトリックスを構成するために、骨格形成用の架橋性材料が用いられる。骨格形成用の架橋性材料としては、特に限定されないが、アルコキシシランが好適に用いられる。

アルコキシシランとしては、無機シラン化合物相を縮合により形成する適宜のアルコキシシランが用いられる。このようなアルコキシシランとしては、ジメトキシジメチルシラン、シクロヘキシルジメトキシメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシメチルオクチルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、クロロメチル（ジイソプロポキシ）メチルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、トリメトキシプロピルシラン、イソブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、（3-クロロプロピル）トリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、トリス（2-メトシエトキシ）ビニルシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ジエトキシ（3-グリ



シドキシプロピル) メチルシラン、トリメトキシ [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] -ヘプト-3-イル) エチル] シラン、クロロトリメトキシシラン、クロロトリエトキシシラン、クロロトリス (1, 3-ジメチルブトキシ) -シラン、ジクロロジエトキシシラン、3- (トリエトキシシリル) -プロピオニトリル、4- (トリエトキシシリル) -ブチロニトリル、3- (トリエトキシシリル) -プロピルイソシアネート、3- (トリエトキシシリル) -プロピルチオイソシアネート、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラビニル-シクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン、N- (3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル) -3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルメチルビス (トリメチルシロキシ) シラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-アリルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロペニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルジメチルイソペンテニルオキシシラン、ビニルジメチル-2- ( (

2-エトキシエトキシ)エトキシ)シラン、ビニルトリス(1-メチルビニルオキシ)シラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、フェニルビニルジエトキシシラン、ジフェニルビニルエトキシシラン、6-トリエトキシシリル-2-ノルボルネン、オクター-7-エニルトリメトキシシラン、スチリルエチルトリメトキシシランなどが好適に用いられる。上記アルコキシシランは、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

上記アルコキシシランは、後述する加熱工程において縮合し、無機シラン化合物相、すなわち、 $\text{SiO}_2$ 相を構成し、多孔質材料のマトリックス相を構成する。

また、上記アルコキシシランは常温で液状であり、従って、アルコキシシランと後述の本発明の加熱消滅性材料(b)とを含む前駆体において、加熱消滅性材料を均一に分散させることができる。

本発明の加熱消滅性材料(b)は、前述した骨格形成用の架橋性材料(a)、具体的には液状のアルコキシシランに分散もしくは溶解された状態で用意される。分散した場合、加熱消滅性材料の粒径を制御することにより、加熱消滅性材料が加熱により消滅した後に生じる孔の径を制御することができる。従って、加熱消滅性材料の粒径は均一であることが好ましい。また、多孔質材料の誘電率を低めるためには、孔の大きさが十分大きいことが必要であり、例えば $0.01\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 程度とすることが望ましい。従って、加熱消滅性材料の粒径は、 $0.01\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 程度であることが望ましい。

本発明の加熱消滅性材料を用いた多孔質膜の製造方法においては、上記骨格形成用の架橋性材料(a)100重量部に対し、好ましくは、上記加熱消滅性材料は5~1000重量部の割合で用いられる。5重量部未満では、空隙率が小さくなり、誘電率を十分に低くすることができず、1000重量部を越えると、多孔質材料の強度が低下したりすることがある。

骨格形成用の架橋性材料(a)に対し加熱消滅性材料を配合するにあたっては、骨格形成用の架橋性材料(a)と加熱消滅性材料を適宜の方法で混合すればよく、それによって加熱消滅性材料が容易に均一に分散される。

### (加熱)

本発明では、上記のようにして、骨格形成用の架橋性材料（a）に加熱消滅性材料が分散されている前駆体を得られ、該前駆体が加熱消滅性材料の加熱により消滅する温度以上に加熱される。それによって、骨格形成用の架橋性材料（a）がアルコキシシランの場合、該アルコキシシランの縮合により無機シラン化合物相が形成されるとともに、該無機シラン化合物相中において加熱消滅性材料の消滅による多数の孔が形成される。すなわち、多孔質材料が得られる。

上記加熱は、例えば150～350℃の温度で、加熱することにより行われる。すなわち、比較的低温で加熱することにより孔を形成することができる。また、この温度範囲において、10分以内の加熱により孔を形成することができ、すなわち比較的短時間で多孔質材料を得ることができる。

このようにして得られた多孔質材料は、様々な用途に用いることができる。すなわち、多数の孔が十分な大きさでかつ均一に分散され、機械的強度の高い多孔質を得ることができるので、層間絶縁膜や、燃料電池の電極あるいはプロトン伝導性膜、さらには断熱材料として好適に用いられ得る。特に、比較的大きな径の孔を均一に分散させることができるので、半導体装置や多層基板などの電子部品における層間絶縁膜に上記多孔質材料からなる多孔質膜を好適に用いることができる。

### [導電性微粒子転写シート]

本発明の加熱消滅性材料を用いた導電性微粒子転写シートは、以下の通りである。

本発明の加熱消滅性材料を用いた導電性微粒子転写シートは、シート状の加熱消滅性材料上に導電性微粒子が接着し配置されていることを特徴とする。

以下に本発明の加熱消滅性材料を用いた導電性微粒子転写シートの実施形態を詳述する。

### (導電性微粒子転写シートの実施形態1)

本発明の加熱消滅性材料を用いた導電性微粒子転写シートの実施形態1を

第2図に基づいて説明する。第2図は、上述した導電性微粒子転写シートを用い、BGAパッケージのハンダボールバンプの形成と配線基板であるマザーボードとの接続を示す工程順の断面図である。ここで、BGAパッケージには半導体チップが実装されている。

第2図(a)に示すように、BGAパッケージ11表面に形成したCu配線層12上にAu箔等で酸化防止層13を形成し、酸化防止層13を覆うようにしてフラックス14を塗布する。そして、第2図(b)に示すように、加熱消滅性接着シート15とその表面の所定の領域に接着したハンダボール16とから成る導電性微粒子転写シート17を、BGAパッケージ11のCu配線層12の位置とハンダボール16の位置とを位置合わせして、BGAパッケージ11上にラミネートで被着させる。ここで、加熱消滅性接着シート15は、膜厚が50 $\mu$ m程度のポリオキシアルキレン樹脂から構成される。そして、ハンダボール16は、Pb-Sn系合金ハンダ、PbフリーハンダであるSn-Cu系、Sn-Ag系、Sn-Zn系ハンダから成り、その径は500 $\mu$ m程度である。

そして、窒素雰囲気において200℃～250℃の温度でハンダリフローの熱処理を施し、ハンダボール16をCu配線層12に溶着する。このようにして、第2図(c)に示すように、BGAパッケージ11のCu配線層12上にハンダボールバンプ18が形成される。上記熱処理で同時に、導電性微粒子転写シート17の加熱消滅性接着シート15は熱分解し気化して完全に消滅する。ここで、酸化防止層13のAu原子はハンダボールバンプ18内に溶融し、所定の領域にハンダボールバンプ18を有するBGAパッケージ11に半導体チップを実装した半導体装置19が形成される。なお、通常のBGAパッケージは多層配線基板で構成されている。

第2図(d)に示すように、配線基板であるマザーボード110上のCuから成る電極パッド111とハンダボールバンプ18とを溶融接合させ、半導体装置19をマザーボード110に実装する。上記実施例において、加熱消滅性接着シート15に低融点有機酸を含ませておけば、それがCu配線層

1 2 面の洗浄作用を有するようになるために、上記フラックス 1 4 等は不要になる。また、製造の条件等により上記酸化防止層 1 3 は省略してもよい。

このように、本発明の加熱消滅性材料を用いた導電性微粒子転写シートを BGA パッケージのハンダボールバンプの形成に適用することで、半導体チップを実装する半導体装置の生産性が大幅に向上すると共に、信頼性の高い半導体装置の製造が容易になる。

#### (導電性微粒子転写シートの実施形態 2)

次に、上記導電性微粒子転写シート実施形態 1 の変形例である実施形態 2 を第 3 図、第 4 図に基づいて説明する。これらの図において第 2 図と同様のものは同一符号で示している。実施形態 2 の実施形態 1 との相違は、第 2 図 (b) で説明した導電性微粒子転写シート 1 7 において、ハンダボール 1 6 が加熱消滅性接着シート 1 5 に埋め込まれて接着し配置される点にある。

初めに、導電性微粒子転写シート実施形態 2 に用いる導電性微粒子転写シート 1 7 について第 3 図に基づいて説明する。第 3 図 (a) は導電性微粒子転写シート 1 7 の平面図であり、第 3 図 (b) は  $X_1 - X_2$  で切断したところの断面図である。第 3 図 (a) に示すように多数のハンダボール 1 6 が加熱消滅性接着シート 1 5 に配列されている。そして、上記ハンダボール 1 6 は、第 3 図 (b) に示しているように加熱消滅性接着シート 1 5 に埋め込まれるように取り付けられている。このような取り付けでは、上述したように、レーザービームあるいは電子ビーム等を用い、加熱消滅性接着シート 1 5 の所定の位置にハンダボール 1 6 の直径よりも孔径の小さな貫通孔を開け、このシート越しに吸引することによりハンダボール 1 6 を孔内に引きつける方法を採用する。

次に、上述したようにハンダボール 1 6 が埋め込まれて配置された導電性微粒子転写シート 1 7 を用いて、BGA パッケージのハンダボールバンプを形成する場合について第 2 図、第 4 図を参照して説明する。この説明において、導電性微粒子転写シート実施形態 1 で説明したものと同一ところは省略する。該実施形態 1 と同様にして第 2 図 (a) の工程を経た後、第 4 図に示

すように、第3図で説明したところの導電性微粒子転写シート17を、BGAパッケージ11のCu配線層12とハンダボール16とを位置合わせして、BGAパッケージ11上にラミネートで被着させる。ここで、例えばピンラミネーション法を用いれば、Cu配線層12の位置とハンダボール16の正確な位置合わせが可能となる。第4図に示すように、ハンダボール16の底部は、埋め込まれ加熱消滅性接着シート15から露出している。このために、上記被着においてハンダボール16はその底部でフラックス14に接着する。

そして、初めに窒素雰囲気において160℃～180℃程度のハンダリフロー温度の熱処理を施し、ハンダボール16をCu配線層12に溶着する。この溶着後に、引き続いて窒素雰囲気において200～250℃の加熱を行い、導電性微粒子転写シート17の加熱消滅性接着シート15を消滅させる。このようにして、第2図(c)に示すように、BGAパッケージ11のCu配線層12上にハンダボールバンプ18を形成する。そして、上記実施形態1と同様にしてマザーボードに実装する。

導電性微粒子転写シート実施形態2の場合には、ハンダリフローにおいて第2図(b)の場合と異なりハンダボール16底部に加熱消滅性接着シート15が存在しないために、上記溶着が短時間でしかも高精度に行える。なお、上記溶着および消滅は、上記実施形態1と同様な熱処理で同時に行ってもよいことは当然である。

#### (導電性微粒子転写シートの実施形態3)

更に、本発明の具体例として実施の形態3を第5図に基づいて説明する。第5図は、半導体チップあるいは半導体ウェハ表面にバンプ形成する場合の製造工程順の断面図である。

第5図(a)に示すように、半導体素子および内部配線(図示せず)が形成されている例えば8インチφの半導体ウェハ121の表面に、シリコン窒化膜あるいはシリコンオキシナイトライド膜でパッシベーション膜122を形成し、外部取り出し用配線123を形成する。ここで、外部取り出し用配線123は、アルミニウム(A1)金属あるいはCu等から成る。

そして、第5図(b)に示すように、液状の加熱消滅性接着樹脂の組成物を含む溶液から成る塗布液を、半導体ウェハ121表面のパッシベーション膜122、外部取り出し用配線123上にスピン塗布する。そして、80℃程度のベーキング処理を施すことで加熱消滅性接着樹脂層124を形成する。ここで、加熱消滅性接着樹脂層124は、膜厚が1μm程度のポリオキシアルキレン樹脂で構成される。

次に、第5図(c)に示すように、径が20μ程度のハンダ微粒子125を、外部取り出し用配線123上の位置に配置し、外部取り出し用配線123上部の加熱消滅性接着樹脂層124表面に接着させる。ここで、多数の減圧吸引ノズルのそれぞれのノズルにハンダ微粒子125を一度に吸引し、半導体チップ上の全ての外部取り出し用配線123上の位置にハンダ微粒子125配置し、その位置の加熱消滅性接着樹脂層124表面に一度に接着させるようにする。この操作を半導体ウェハ121の半導体チップの全てで行う。

そして、窒素雰囲気において200℃程度の温度で熱処理を施し、ハンダ微粒子125を外部取り出し用配線123に溶着させる。このようにして、第5図(d)に示すように、半導体ウェハ121の外部取り出し用配線123上にハンダバンプ126が形成される。ここで、上記熱処理において同時に、外部取り出し用配線123上の加熱消滅性接着樹脂層124は熱分解し完全に消滅する。このようなバンプ形成は、従来では主にメッキ法で形成しているが、本実施態様3により作業性を大幅に向上させ、高い生産性を可能にする。これは、メッキ法では半導体ウェハ121上にメッキの給電層を形成しなければならず、給電層の形成を含めそれを除去する等の煩雑な工程が必要になるが、本発明では、ハンダ微粒子125の外部取り出し用配線123への配置と熱処理の工程で、ハンダバンプ126が簡便に形成できるようになるからである。

図示しないが、上記ハンダバンプ126を形成した半導体ウェハはダイシングを通して半導体チップにされ、そして半導体チップは、樹脂封止のなされた半導体装置、配線基板等にフリップチップでバンプ接合される。あるいは

は、異なる2種の半導体チップが向かい合わせにバンプ接合され、高密度実装のMCP (Multi-Chip Package) の1つであるCOC (Chip on Chip) が簡便に、しかも、高い信頼性のもとに形成される。このようにして、上述したところの実装技術による電子システムインテグレーションが促進される。

本発明の加熱消滅性材料を用いた導電性微粒子転写シートは、上記の実施の形態に限定されず、本発明の加熱消滅性材料の技術思想の範囲内において、実施の形態は適宜に変更されうる。上述した実施形態では、導電性微粒子として球状のハンダボール、あるいは球状のハンダ微粒子の場合について説明しているが、円柱状のハンダボール、円柱状のハンダ微粒子でも導電性微粒子として同様に適用できる。また、導電性微粒子は、ハンダ以外の低融点の合金でも適用できるものであり、Au、Cu、Al等の金属でも可能である。このように、導電性微粒子がハンダのような低融点の合金でない場合には、加熱により加熱消滅性接着樹脂を消滅させ、その後に、導電性微粒子を電子部品の電極に溶着させて導電接続することになる。

以上説明したように、本発明の加熱消滅性材料を用いた導電性微粒子転写シートは、加熱消滅性接着樹脂層あるいはシート上に導電性微粒子が配置されているものである。本明細書において加熱消滅性接着樹脂(シート)とは、少なくとも、加熱することにより気体に分解するか、又は、分解して気化し、固体形状を失う加熱消滅性接着剤からなる単層のシート又は加熱消滅性接着剤からなる接着層を有する多層シートを意味する。基材の片面又は両面に加熱消滅性接着剤からなる接着層が形成されたサポートタイプの加熱消滅性接着シートである場合は、上記基材は消滅しなくとも加熱消滅性接着剤からなる接着層が消滅すればよい。なお、基材を含めたシート全体が加熱により消滅することが好ましい。

このような加熱消滅性接着剤としては、例えば、ポリメチレンマロン酸ジエステル、ポリブチレン、ニトロセルロース、 $\alpha$ -メチルスチレンポリマー、プロピレンカーボネートポリマー、ポリ(メタ)アクリル酸アルキルエステ



ル、カルボン酸ジヒドラジドとジイソシアネートを重合させた共重合体、これらのポリマーの過酸化物等、及び、これらのポリマーに必要な応じてジブチルフタレートやジオクチルフタレートなどの可塑剤や、キシレンオイル、テルペンオイル、パラフィンワックスなどの軟化剤を加えて粘着性を付与したもの等が知られている。また、ポリブテンやポリメタクリル酸ラウリルも熱消滅性接着剤として用いることができる。

しかしながら、通常、導電性微粒子を電極に接続する方法では、ハンダリフロー工程で導電性微粒子の表面の金属層又は導電性微粒子自身を溶融させて接続を行うことが一般的であることから、リフロー温度である150～260℃で消滅し得る接着剤を用いれば、リフロー時に加熱消滅性接着剤を消滅させることができ、大幅に工程を簡略化できる。また、比較的耐熱性の低い電子部品にも用いることができる。従来、150～260℃で速やかに消滅し得る接着剤はなかったが、本発明者らは、鋭意検討の結果、本発明のポリオキシアルキレン樹脂を含んで成る加熱消滅性材料からなる接着剤が有効であることを見出した。そして、本発明の加熱消滅性樹脂の中でも、架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン樹脂を架橋させた樹脂が、150～260℃に加熱することで速やかに消滅することに加え、導電性微粒子等の金属や、シリコン材料、プラスチック材料等の幅広い材料に対して優れた接着性を有し、しかも、シート状に成形したときに適度なシート強度を有することを見出した。

上記架橋性シリル基としては、例えば、オキシムシリル基、アルケニルオキシシリル基、アセトキシシリル基、ハロゲノシリル基、ビニルシリル基、シラノール基等が挙げられる。なかでも、末端にアルコキシシリル基を有するポリオキシアルキレン樹脂は、弾性にすぐれたゴム状の架橋樹脂となることから好適である。上記アルコキシシリル基としては、例えば、メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロピルオキシシリル基、イソプロピルオキシシリル基、ブトキシシリル基、tert-ブトキシシリル基、フェノキシシリル基、ベンジルオキシシリル基等が挙げられる。なお、ジアルコキシシリ

ル基又はトリアルコキシシリル基の場合、同じアルコキシ基であってもよく、異なるアルコキシ基を組み合わせたものであってもよい。これらの架橋性シリル基は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、ポリオキシアルキレン樹脂の種類や架橋性シリル基が異なる複数種類のポリオキシアルキレン樹脂を併用してもよい。

上記架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン樹脂を架橋させるには、上記式(2)で表される官能基を有する光反応性触媒を用いることが好ましい。これにより、可視光線、紫外線や電子線等の光を照射(以下、光照射ともいう)することで上記架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン樹脂を架橋、硬化させることができる。なかでも、光反応性が高く架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン樹脂に対する溶解性にも優れていることから、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド及びジアシルホスフィンオキサイドが好適である。このような光反応触媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、上記架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン樹脂を架橋させるには、架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン樹脂組成物に増感剤を含有してもよい。増感剤を含有することにより、光反応性が向上し、光の照射時間を短くしたり、光の照射エネルギーを低くしたり、表面から深部まで均一に架橋、硬化させたりすることができる。

上記増感剤としては、例えば、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体化合物;ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のベンゾインエーテル系化合物;ベンジルジメチルケタール等のケタール誘導体化合物;ハロゲン化ケトン;アシルフォスフィンオキシド;アシルフォスフォナート;2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-N,N-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノ

フェニル) - 1 - ブタノン; ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルフォスフィンオキシドビス - (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルフォスフィンオキシド; ビス ( $\eta$  5 - シクロペンタジエニル) - ビス (ペンタフルオロフェニル) - チタニウム、ビス ( $\eta$  5 - シクロペンタジエニル) - ビス [2, 6 - ジフルオロ - 3 - (1 H - ピリ - 1 - イル) フェニル] - チタニウム; アントラセン、ペリレン、コロネン、テトラセン、ベンズアントラセン、フェノチアジン、フラビン、アクリジン、ケトクマリン、チオキサントン誘導体、ベンゾフェノン、アセトフェノン、2 - クロロチオキサノン、2, 4 - ジメチルチオキサノン、2, 4 - ジエチルチオキサノン、2, 4 - ジイソプロピルチオキサノン、イソプロピルチオキサノン等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよいし、2 種以上が併用されてもよい。

また、例えば、ハンダリフローを複数回通過させるような工程に上記加熱消滅性接着シートを用いる場合には、リフローごとに導電接続材料が再熔融するため、再熔融時に電子部品がずれるおそれがある。このように、数回のハンダリフロー工程を通過させるまで電子部品を仮固定したい場合にも好適に用いることができる。

#### 〔回路形成用転写シート〕

本発明の加熱消滅性材料を用いた回路形成用転写シートは、以下の通りである。

本発明の加熱消滅性材料を用いた回路形成用転写シートは、本発明の加熱消滅性材料からなる接着シートと、前記接着シートの表面に形成された回路パターンとからなることを特徴とする。

以下に本発明の加熱消滅性材料を用いた回路形成用転写シートの実施形態について図面を参照して説明する。

本発明の加熱消滅性材料を用いた回路形成用転写シートは第 6 図に示すような構造である。ここで、第 6 図 (a) は本発明の加熱消滅性材料から成る接着シートを用いる場合を示す。そして、第 6 図 (b) と第 6 図 (c) は本

発明の加熱消滅性材料を一部に含む複合膜でなる接着シートの場合を示している。ここで、第6図(b)は加熱消滅性材料と非加熱消滅性樹脂を積層構造に形成した接着シートの場合であり、第6図(c)は加熱消滅性材料と非加熱消滅性樹脂のように異なる樹脂材を混合して形成した接着シートの場合である。なお、非加熱消滅性樹脂とは加熱により分解しない通常の樹脂のことである。

第6図(a)に示すように、回路形成用転写シート21は、膜厚が $10\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ の加熱消滅性材料のみから成る接着シート22、その表面に回路パターンを形成する金属層23、を有して構成される。

また、該回路形成用転写シート21は、第6図(b)に示すように、非加熱消滅性樹脂から成る樹脂基材22aと加熱消滅性材料層22bの複合膜で成る接着シート22、その表面に回路パターンを形成する金属層23、を有して構成される。第6図(b)では、接着シート22は、樹脂基材22aと加熱消滅性樹脂層22bの積層構造をもち、上記金属層23が加熱消滅性樹脂層22bの表面上に形成されている。

そして、本発明の回路形成用転写シート21は、複合膜として上述した積層構造に限定されるものではない。第6図(c)に示すように、加熱消滅性樹脂を含む異種の樹脂材が混合した接着シート22cを有し、その表面に回路パターンを形成する金属層23が形成されている。この混合した接着シート22cは、加熱消滅性樹脂と非加熱消滅性樹脂との混合したものであってもよい。ここで、上記混合状態は、加熱消滅性樹脂組成物と非加熱消滅性樹脂組成物の混合状態であってもよい。あるいは、加熱消滅性樹脂と非加熱消滅性樹脂とが相分離して混合するものであってもよい。ここで、相分離は、加熱消滅性樹脂組成物と非加熱消滅性樹脂組成物とを溶剤に溶解し、その後の光照射あるいは熱処理により生じさせるものであり、その結果、接着シートは、例えば非加熱消滅性樹脂を母体(相)にし、その中に孤立した多数の微小な塊の加熱消滅性樹脂が形成されているものになる。あるいは、硬化した粉末状の加熱消滅性樹脂を非加熱消滅性樹脂に混入させて形成しても同様

な接着シートが得られる。更には、上記複合膜としては、加熱により分解する温度を異にする複数の加熱消滅性樹脂が混合する状態のものであってもよい。

(接着シートを構成する樹脂)

上記加熱消滅性樹脂あるいは加熱消滅性樹脂層を速やかに消滅させるためには、通常250～400℃に加熱する必要があるが、回路基板を長時間高温にさらすと回路基板の性能に悪影響を与えることがあり、また、装置も大がかりなものが必要となる。また、後述するように加熱消滅性樹脂の消滅により発生する気体の圧力により剥離を行う場合には、できる限り低温で速やかに消滅する加熱消滅性樹脂を用いることが好ましい。更には、後述するが、許容できる加熱温度が200℃以下の比較的低温になる場合が電子部品の製造において多々生じてくる。

そこで、発明者らはこれまで比較的低温で速やかに消滅し得る加熱消滅性材料について、鋭意検討の結果、本発明の加熱消滅性樹脂が有効であることを見出した。そして、本発明の加熱消滅性樹脂の中でも、架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン樹脂を架橋させた樹脂が、150～170℃に加熱することで速やかに消滅することに加え、金属や樹脂等の幅広い材料に対して優れた接着性を有し、しかも、シート状に成形したときに適度なシート強度を有することを見出した。

架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン樹脂を架橋させた樹脂についての詳細は、前述の導電性微粒子転写シートにおいて詳述したものと同様である。

また、上記接着シート22が加熱消滅性樹脂と非加熱消滅性樹脂との混合状態で成る場合、例えば上記加熱消滅性樹脂を含有し混合した組成物からなる場合、上記加熱消滅性樹脂を含有する樹脂組成物中に占める加熱消滅性樹脂の割合は特に限定されないが、加熱消滅性樹脂の割合が10重量%以上であることが好ましい。

上記加熱消滅性樹脂が上記接着シート22の主成分となって、大部分を占

める場合には、加熱することにより上記接着シートを実質上消滅させることができる。更に、上記接着シート全体が消滅しない程度の含有量である場合であっても、上記加熱消滅性樹脂の割合が10重量%以上であれば、加熱消滅性樹脂の分解により発生した気体が、回路パターンから接着シートの接着面の少なくとも一部を剥がし接着力を低下させることから、容易に接着シートを剥離することができる。

上記加熱消滅性樹脂の分解により発生した気体が、回路パターンから接着シートの接着面の少なくとも一部を剥がし接着力を低下させるようにするためには、上記加熱消滅性樹脂を含有する樹脂組成物は、更に、光照射、電子線照射あるいはイオンビーム照射等のエネルギー刺激により架橋する架橋性樹脂成分を含有することが好ましい。

上記加熱消滅性樹脂を分解して気体を発生させる前にエネルギー刺激を与えて架橋性樹脂成分を架橋させれば、接着シート全体が硬化して、上記加熱消滅性樹脂の分解により発生した気体をより効率よく上記接着シートから放出させることができ、より容易に接着シートを剥離することができる。

また、上記加熱消滅性樹脂を含有する樹脂組成物中に占める架橋性樹脂成分の割合は特に限定されないが、架橋性樹脂成分の割合が30重量%以上であることが好ましい。架橋性樹脂成分の割合が30重量%未満の場合、接着シート全体が十分に硬化しないことがある。

上記エネルギー刺激により架橋する架橋性樹脂成分としては特に限定されず、例えば、分子内にラジカル重合性の不飽和結合を有してなるアクリル酸アルキルエステル系及び／又はメタクリル酸アルキルエステル系の重合性ポリマーと、ラジカル重合性の多官能オリゴマー又はモノマーとを主成分とし、必要に応じて光重合開始剤を含んでなる光硬化型粘着剤や、分子内にラジカル重合性の不飽和結合を有してなるアクリル酸アルキルエステル系及び／又はメタクリル酸アルキルエステル系の重合性ポリマーと、ラジカル重合性の多官能オリゴマー又はモノマーとを主成分とし、熱重合開始剤を含んでなる熱硬化型粘着剤等が挙げられる。

このような光硬化型粘着剤又は熱硬化型粘着剤等の後硬化型粘着剤は、光の照射又は加熱により粘着剤の全体が均一にかつ速やかに重合架橋して一体化するため、重合硬化による弾性率の上昇が著しくなり、粘着力が大きく低下する。また、硬い硬化物中で加熱消滅性樹脂を分解させて気体を発生させると、発生した気体の大半は外部に放出され、放出された気体は、被着体から接着面の少なくとも一部を剥がし接着力を低下させる。

上記重合性ポリマーは、例えば、分子内に官能基を持った（メタ）アクリル系ポリマー（以下、官能基含有（メタ）アクリル系ポリマーという）をあらかじめ合成し、分子内に上記の官能基と反応する官能基とラジカル重合性の不飽和結合とを有する化合物（以下、官能基含有不飽和化合物という）と反応させることにより得ることができる。

上記官能基含有（メタ）アクリル系ポリマーは、常温で粘着性を有するポリマーとして、一般の（メタ）アクリル系ポリマーの場合と同様に、アルキル基の炭素数が通常 2 ～ 18 の範囲にあるアクリル酸アルキルエステル及び／又はメタクリル酸アルキルエステルを主モノマーとし、これと官能基含有モノマーと、更に必要に応じてこれらと共重合可能な他の改質用モノマーとを常法により共重合させることにより得られるものである。上記官能基含有（メタ）アクリル系ポリマーの重量平均分子量は通常 20 万～200 万程度である。

上記官能基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基含有モノマー；アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル等のヒドロキシル基含有モノマー；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有モノマー；アクリル酸イソシアネートエチル、メタクリル酸イソシアネートエチル等のイソシアネート基含有モノマー；アクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノエチル等のアミノ基含有モノマー等が挙げられる。

上記共重合可能な他の改質用モノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン等の一般の（メタ）アクリル系ポリマーに用いら

れている各種のモノマーが挙げられる。

上記官能基含有（メタ）アクリル系ポリマーに反応させる官能基含有不飽和化合物としては、上記官能基含有（メタ）アクリル系ポリマーの官能基に応じて上述した官能基含有モノマーと同様のものを使用できる。例えば、上記官能基含有（メタ）アクリル系ポリマーの官能基がカルボキシル基の場合はエポキシ基含有モノマーやイソシアネート基含有モノマーが用いられ、同官能基がヒドロキシル基の場合はイソシアネート基含有モノマーが用いられ、同官能基がエポキシ基の場合はカルボキシル基含有モノマーやアクリルアミド等のアミド基含有モノマーが用いられ、同官能基がアミノ基の場合はエポキシ基含有モノマーが用いられる。

上記多官能オリゴマー又はモノマーとしては、分子量が1万以下であるものが好ましく、より好ましくは加熱又は光の照射による三次元網状化が効率よくなされるように、その分子量が5000以下でかつ分子内のラジカル重合性の不飽和結合の数が2～20個のものである。このようなより好ましい多官能オリゴマー又はモノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレーペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート又は上記同様のメタクリレート類等が挙げられる。その他、1,4-ブチレンジグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ポリエチレンジグリコールジアクリレート、市販のオリゴエステルアクリレート、上記同様のメタクリレート類等が挙げられる。これらの多官能オリゴマー又はモノマーは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

上記光重合開始剤としては、例えば、250～800nmの波長の光を照射することにより活性化されるものが挙げられ、このような光重合開始剤としては、例えば、メトキシアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体化合物；ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイ



ンエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタール、アセトフェノンジエチルケタール等のケタール誘導体化合物；フォスフィンオキシド誘導体化合物；ビス（ $\eta$  5 -シクロペンタジエニル）チタノセン誘導体化合物、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、クロロチオキサントン、トデシルチオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、 $\alpha$ -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシメチルフェニルプロパン等の光ラジカル重合開始剤が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

上記熱重合開始剤としては、熱により分解し、重合硬化を開始する活性ラジカルを発生するものが挙げられ、例えば、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエール、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド等が挙げられる。なかでも、熱分解温度が高いことから、クメンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド等が好適である。これらの熱重合開始剤のうち市販されているものとしては特に限定されないが、例えば、パーブチルD、パーブチルH、パーブチルP、パーメンタH（以上いずれも日本油脂製）等が好適である。これら熱重合開始剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

（回路パターンを形成する金属層）

上記接着シートの表面に形成される上記回路パターンは、例えば、金属箔、導電ペースト層等からなることが好ましい。上記金属箔としては特に限定されず、例えば、タングステン、モリブデン等の高融点金属あるいは金、銀、銅、アルミニウム等の低抵抗金属、又は、これら低抵抗金属の少なくとも1種を含有する合金等の回路パターンを形成するのに好適な金属からなる箔が挙げられる。

上記金属箔の厚さの好ましい下限は1  $\mu$ m、上限は100  $\mu$ mである。1

$\mu\text{m}$ 未満であると、上記金属箔から形成される回路パターンの抵抗率が高くなり、製造された回路基板が不適当なものとなる傾向がある。 $100\mu\text{m}$ を超えると、後述する回路基板を製造する際の積層時に、絶縁基板又はセラミックグリーンシートの変形が大きくなり、また金属箔から形成される回路パターンを絶縁基板又はセラミックグリーンシートに転写する際に回路パターンの埋め込み量が多くなり、絶縁基板又はセラミックグリーンシートの歪みが大きくなってしまい、樹脂を硬化させるときに変形を生じ易くなる等の不都合を生じることがある。更には、金属箔をエッチングして回路パターンを形成する際、このエッチングが困難となり、精度の高い微細な回路を得ることが困難となるという問題も生じる。より好ましい下限は $5\mu\text{m}$ 、より好ましい上限は $50\mu\text{m}$ である。

上記金属箔には、上記接着シートとの密着力を高めるために、接着シート側の表面を粗面加工して、微細な凹凸を形成してもよく、例えば、金属箔表面にJIS B0601において規定される表面粗さRaが $0.2\sim0.7\mu\text{m}$ 程度となるように微細な凹凸を形成しておいてもよい。なお、金属箔の接着シート側とは反対側の表面についても、同様に粗面加工して微細な凹凸を形成しておくことにより、絶縁基板又はセラミックグリーンシートと回路パターンとの接合力を高めることができる。

上記導電ペースト層としては、例えば、金、銀、銅等からなる貴金属粒子、ハンダ粒子、金属メッキ樹脂粒子等の導電性微粒子をバインダー樹脂に含有させた樹脂ペーストや、クリームハンダ等の金属ペースト等からなる層が挙げられる。

そして、回路パターンを有する金属層23は、接着シート22上に接着させた上記金属箔等のパターンニングスクリーン印刷法、メッキ法等で形成できる。上記金属箔をパターンニングして、回路パターンを形成する方法としては特に限定されず、例えば、公知のレジスト法等が挙げられる。上記レジスト法では、金属箔の全面にフォトリジストを塗布し、所定パターンのマスクを介して露光を行い、現像後、プラズマエッチングやケミカルエッチング等の

エッチングにより、非パターン部（フォトレジストが除去されている部分）の金属箔を除去する。これにより、金属箔が回路パターン状に成形された回路パターンが形成される。なお、スクリーン印刷等により、所定の回路パターン状にフォトレジストを金属箔表面に塗布し、次いで、上記と同様に露光後にエッチングすることにより回路パターンを形成することもできる。上記エッチング終了後においては、回路パターン上にレジストが残存するが、レジスト除去液により、残存するレジストを除去し、洗浄することにより、回路パターンが接着シートの表面に形成されてなる回路形成用転写シートを得ることができる。

上記導電ペースト層をパターンニングして、回路パターンを形成する方法としては、例えば、上記導電ペースト層を焼成した後、上記金属箔の場合と同様の方法を用いることができる。また、導電ペーストをスクリーン印刷した後、焼成して回路パターンを作製し、上記接着シートと貼りあわせることにより、上記接着シートに導電ペースト層からなる回路パターンを形成してもよい。

更に、上記接着シートの表面に回路パターンに相当する溝を形成した後、スキージで導電ペーストを上記溝に充填することにより、上記接着シートに導電ペースト層からなる回路パターンを形成することができる。

上述したように、本発明の加熱消滅性材料を用いた回路形成用転写シートは、加熱により分解する加熱消滅性樹脂、又は、加熱消滅性樹脂を含有する複合膜からなる接着シートを有することにより、転写時に接着シートが消滅するか、又は、接着シートを構成する加熱消滅性樹脂の分解により発生した気体により接着力が低下するため、上記接着シートが高い粘着力を有する場合であっても、絶縁樹脂又はセラミックグリーンシートに回路パターンを乱すことなく転写することができる。また、線幅の非常に狭い回路パターンを転写する場合であっても、回路パターンを精度良く転写することができる。

なお、該回路形成用転写シートは、接着シートの表面に金属箔又は導電ペースト層が形成されているものも含む。上記金属箔又は導電ペースト層は、

回路パターン形状にパターニングする前のものである。

（回路基板の製造）

上述したところの回路形成用転写シートを用いて回路基板の製造を行う。これについて第7図と第8図に基づいて説明する。ここで、第7図は、第6図（a）で説明した回路形成用転写シートを用いる場合の製造工程順の断面図であり、第8図は、第6図（b）で説明したような回路形成用転写シートを用いる場合の製造工程順の断面図である。

第7図（a）に示すように、上述したように接着シート22と、その表面に回路パターンを形成する金属層23とから成る回路形成用転写シート21を用意し、半硬化状態にある絶縁基板24との位置合わせを行った後に互いに接着させる。ここで、絶縁基板24は後述するような絶縁性のある基板が用いられる。この接着では例えば $100\text{ kg/cm}^2$ 程度の圧力で圧着を行い、金属層23の一部あるいは全部が絶縁基板24に埋め込み固定する。

ここで、上記回路形成用転写シート1と絶縁基板24とを圧着する方法としては特に限定されないが、例えば、プレスによるアンカー効果で接着する方法、絶縁基板等及び／又は回路形成用転写シートの回路パターンに接着剤を塗布し、貼り合せる方法等が挙げられる。特に半硬化状態の熱硬化性樹脂からなる絶縁基板等に、プレスにより接着する際には、適度な温度で加熱プレスを行う方法が、熱硬化性樹脂の一部又は全部を硬化させることにより接着力が増大し、回路パターンの位置ずれや転写不良といった不具合が生じにくくなるため、好ましい。

次に、窒素雰囲気中において $150^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ の比較的に低温の加熱処理を施す。この加熱処理により接着シート22は熱分解し気化して消滅する。そして、第7図（b）に示すように、回路パターンを有する金属層23が絶縁基板24に転写され単層の回路基板が形成される。更に、必要により絶縁基板24を $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度で完全に硬化させる。多層の回路基板は上記単層の回路基板を積層することで形成できる。

同様に、第8図（a）に示すように、上述したように樹脂基材22aと加

熱消滅性樹脂層 22b の複合膜で積層構造の接着シート 22 と、加熱消滅性樹脂層 22b の表面の金属層 23 とから成る回路形成用転写シート 21 を用意し、第 7 図の場合と同様にして半硬化状態の絶縁基板 24 との位置合わせを行った後に互いに熱圧着させる。そして、金属層 23 の一部あるいは全部が絶縁基板 24 に埋め込み固定する。

次に、窒素雰囲気中において 250℃程度の温度で加熱処理を行う。この加熱処理により接着シート 22 を構成する加熱消滅性樹脂層 22b は熱分解し消滅する。そして、第 7 図 (b) に示すように、上記加熱消滅性樹脂層 22b の熱分解により、樹脂基材 22a をリフトオフし金属層 23 から完全に分離する。上記加熱処理において、同時に絶縁基板 24 は完全に硬化する。そして、回路パターンを有する金属層 23 が絶縁基板 24 に転写され単層の回路基板が形成される。

また、図示しないが、上述したように、接着シート 22c として加熱消滅性樹脂と非加熱消滅性樹脂の混合状態の複合膜を用いる場合には、上記 250℃程度の加熱処理において接着シート 22 内の加熱消滅性樹脂が熱分解し消滅するために、接着シート 22 が大きく収縮し金属層 23 から完全に剥がれる。あるいは、上記加熱消滅性樹脂の分解により発生した気体により上記接着シート 22c の接着力が大幅に低下し金属層 23 から剥がれる。そして、この場合も、回路パターンを有する金属層 23 が絶縁基板 24 に転写され単層の回路基板が容易に形成される。

上述したような回路基板の製造においては、絶縁基板 24 は、通常の熱硬化性樹脂あるいはセラミックグリーンシート等で構成される。

上述した熱硬化性樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリフェニレンエーテル (PPE); ビスマレイミドトリアジン (BT) レジン等のビスマレイミド樹脂; エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、フェノール樹脂等が挙げられ、室温で液状の熱硬化性樹脂であることが好ましい。

上記半硬化状態の熱硬化性樹脂には、一般に強度を高めるためにフィラーが併用される。上記フィラーとしては特に限定されず、例えば、有機質又は

無機質の粉末又は繊維等が挙げられる。

上記無機質フィラーとしては特に限定されず、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、ゼオライト、 $\text{CaTiO}_3$ 、ホウ酸アルミニウム等が挙げられる。上記無機質フィラーは、ほぼ球形の粉末状であることが好ましく、平均粒子径は $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $7\mu\text{m}$ 以下である。上記無機質フィラーは、繊維状であってもよく、平均アスペクト比が5以上であってもよい。繊維状のフィラーとしては特に限定されず、例えば、ガラス等の繊維があり、織布、不織布等、任意の性質のものが挙げられる。上記有機質フィラーとしては特に限定されず、例えば、アラミド繊維、セルロース繊維等が挙げられる。

上記フィラーは、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。上記熱硬化性樹脂とフィラーとは、一般に、体積基準で、熱硬化性樹脂／フィラー＝15／85～65／35の割合で使用されることが好ましい。

上記絶縁基板を製造する方法としては、熱硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂と無機質フィラーとを含むスラリーをドクターブレード法等によってシート状に成形し、半硬化状態となる程度に加熱することによって得られる。また、上記絶縁基板には、炭酸ガスレーザ等によりバイアホールを形成し、このバイアホール内に、金、銀、銅、アルミニウム等の低抵抗金属の粉末を充填することによりバイアホール導体を形成しておくことが好ましい。

なお、上記回路形成用転写シートの回路パターンを形成した面を絶縁基板等に圧着し、回路パターンを絶縁基板等に付着又は埋め込ませる工程では、絶縁基板等にバイアホール導体が形成されている場合には、バイアホール導体の表面露出部分と回路パターンとが重なり合う様に位置設定する。

そして、上述したセラミックグリーンシートとしては、例えば、アルミナ等のセラミック粉末、バインダー樹脂及び可塑剤等の混合物をシート状に成形したもの等が挙げられる。

上述した絶縁基板24がセラミックグリーンシートで成る場合には、回路

パターンを有する金属層 2 3 が絶縁基板 2 4 に転写した後は、セラミックグリーンシートを高温度（600 から 1500℃程度）で焼成しなければならない。このために、この場合には特に金属層 2 3 は上述したところのタングステンあるいはモリブデンのような高融点金属で形成される。

上述した回路基板の製造にあつて、第 1 の回路基板の製造方法は、上述した回路形成用転写シートを用いた回路基板の製造方法であり、上記回路形成用転写シートの回路パターン上に絶縁基板又はセラミックグリーンシートに圧着し、上記回路パターンを上記絶縁基板又はセラミックグリーンシートに付着又は埋め込ませる工程と、加熱消滅性樹脂を加熱により分解させて、接着シートを消滅させるかあるいは変形させ、上記回路パターンを上記絶縁性基板又はセラミックグリーンシートに転写する工程とを有している。

上記工程において、上記接着シートが加熱消滅性樹脂からなる場合、又は、上記接着シートが上記加熱消滅性樹脂を主成分とする樹脂組成物からなる場合には、上記接着シートが加熱により実質上消滅する。これにより、回路パターンと上記接着シートとを剥離する工程が不要となり、製造効率（生産性）や作業性を向上させることができる。

一方、上記接着シートが加熱により消滅しない場合であっても、上記加熱消滅性樹脂の分解により発生した気体により上記接着シートの接着力を低下させるので、上記回路パターンと上記接着シートとを容易に剥離することができる。

更に、上記接着シートが上記エネルギー刺激により架橋する架橋性樹脂成分を含有する場合には、加熱して上記加熱消滅性樹脂を分解させるのに先立ち、エネルギー刺激を与えて架橋性樹脂成分を架橋させることが好ましい。上記接着シートの接着力が大きく低下して、より容易に上記接着シートを回路パターンから剥離することができる。また、第 6 図（c）で説明したように接着シートを複合膜で形成する場合に、光照射することで上記架橋する架橋性樹脂成分により加熱消滅性樹脂が重合し、上述したところの母体（相）の中で相分離し易くなる。

上記工程において、上記加熱消滅性樹脂として上記架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン樹脂を架橋させた樹脂を用いる場合には、150～170℃に加熱することにより、上記加熱消滅性樹脂を分解させることができる。なお、上記架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン樹脂を架橋させた樹脂は、酸素雰囲気中では比較的低温であっても速やかに分解させることができる。従って、加熱時の雰囲気ガスに含まれる酸素濃度を調整することによっても上記加熱消滅性樹脂を分解させる時間を調整することができる。

また、上述した回路基板の製造にあつて、第2の回路基板の製造方法は、上記回路形成用転写シートを用いた回路基板の製造方法であつて、回路形成用転写シートの金属箔又は導電ペースト層をパターンニングすることにより回路パターンを形成する工程と、上記回路パターン上に、絶縁基板又はセラミックグリーンシートに圧着し、上記回路パターンを上記絶縁基板又はセラミックグリーンシートに付着又は埋め込ませる工程と、加熱消滅性樹脂を加熱により分解させ、接着シートを消滅させるかあるいは変形させ、上記回路パターンを上記絶縁性基板又はセラミックグリーンシートに転写する工程とを有する。このように、この製造方法では、上記回路形成用転写シートの金属箔又は導電ペースト層をパターンニングすることにより回路パターンを形成する工程を有する。

このような導電ペースト層からなる回路パターンを上記絶縁性基板又はセラミックグリーンシートに圧着させた状態で加熱し、接着シートを消滅させるか変形させることによって、導電ペースト層からなる回路パターンを上記絶縁性基板又はセラミックグリーンシートに転写させてもよい。

なお、この回路基板の製造方法における、回路パターン上に絶縁基板等を圧着し、上記回路パターンを付着又は埋め込ませる工程、及び、加熱消滅性樹脂を加熱により分解させ、上記回路パターンを上記絶縁性基板又はセラミックグリーンシートに転写する工程については、上記第1の回路基板の製造方法と同様の方法を用いることができる。



上記第 2 の回路基板の製造方法によれば、上記加熱消滅性樹脂を有する回路形成用転写シートを用いることにより、接着シートが高い粘着力を有する場合であっても、絶縁樹脂等に回路パターンを乱すことなく転写することができる。また、線幅の非常に狭い微細な回路パターンを高密度に転写する場合であっても、回路パターンを精度良く転写することができる。

更に、接着シートの粘着力を低下させるための工程を、別途行う必要がなく、上記接着シートを加熱するという工程のみで、上記接着シートを消滅、又は、剥離することができるので、製造効率（生産性）や作業性が著しく向上する。

#### 〔パターン形成〕

本発明の加熱消滅性材料はパターン形成に有効である。

以下に本発明の加熱消滅性材料を用いたパターン形成方法の実施形態について図面を参照して説明する。

#### （パターン形成方法の第 1 の実施形態）

本発明の加熱消滅性材料を用いたパターン形成方法の第 1 の実施形態を第 1 1 図に基づいて説明する。第 1 1 図は、上記加熱消滅性樹脂膜を用いたエッチングマスクのパターン形成と、それをマスクにし絶縁体膜を加工するパターン形成方法を示す工程順の断面図である。

ここでは、加熱消滅性樹脂膜を形成するために、例えば架橋性シリル基を有するポリオキシプロピレン樹脂とジアシルフォスフィンオキシド化合物とを溶剤に溶解した消滅性樹脂塗布液を用いた。

第 1 1 図（a）に示すように、各種半導体素子（図示せず）を形成した半導体基板 3 1 上に酸化シリコンで絶縁体膜 3 2 を堆積し、この絶縁体膜 3 2 上に上述したところの消滅性樹脂塗布液をスピン塗布する。そして、このスピン塗布後に 1 0 0℃以下の温度でプリベークし不要な溶剤を飛ばす。このようにして、膜厚が 1 μm 程度の加熱消滅性樹脂膜 3 3 を形成する。ここで、この塗布工程において通常の蛍光灯照射の下で行うことができる。これに対して、従来のフォトリソグラフィ技術の塗布工程は、紫外光を完全に遮断す

る特別な処理室を設けその中で行う必要がある。

次に、第 11 図 (b) に示すように、いわゆる直接描画の方法において炭酸ガスレーザーを光源として用い、エネルギー密度の高いレーザービーム 34 を短時間で照射する。このレーザービーム 34 は熱ビームであり加熱消滅性樹脂膜 33 に対して熱エネルギーを付与し照射領域の温度を 200℃～250℃程度にする。この熱エネルギーにより照射領域の加熱消滅性樹脂膜 33 は熱分解し消滅する。このようにして加熱消滅性樹脂膜 33 のパターン形成を行い、エッチングマスク 35 を形成することになる。

これに対して、従来のレジスト膜では、この直接描画において、レジスト中の官能基が感光してレジストのベースレジンが変化する。すなわち、ベースレジンの共重合の切断（ポジ型）あるいはその重合の促進（ネガ型）が行われる。このようにして、現像工程で上記光照射で変化した後のベースレジンの溶解を通してパターン形成することになる。

このようにして、本発明の加熱消滅性材料を用いたパターン形成方法の第 1 の実施形態では、従来のフォトリソグラフィ技術のような現像工程は不要になり、パターン形成での大幅なコスト低減が可能になる。

次に、第 11 図 (c) に示すように全面に光照射 36 を行い、上記エッチングマスク 35 としてパターン形成された加熱消滅性樹脂膜 33 を構成している組成物を架橋させ光硬化させてエッチングマスク 35 a を形成する。この光照射に利用できる光源としては、上記ポリオキシアルキレン樹脂組成物が感光し硬化が開始する波長を含む光源であれば特に限定されず、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、エキシマレーザー、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ、ナトリウムランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、蛍光灯、太陽光、電子線照射装置等が挙げられる。これらの光源は単独で用いられてもよいし、2 種以上を併用してもよい。この光照射によりエッチングマスク 35 から光硬化したエッチングマスク 35 a は、次に述べるドライエッチング耐性が向上しドライエッチングのマスクとして十分に機能するよ

うになる。

次に、第11図(d)に示すように、エッチングマスク35aをマスクにして、プラズマを用いたドライエッチングにより絶縁体膜32をエッチング加工する。そして、絶縁体膜32に開口37を形成する。

次に、第11図(e)に示すように、酸素雰囲気あるいは窒素雰囲気中で、前者では150℃～250℃程度の温度の熱処理、後者の場合では200℃～250℃程度の温度の熱処理を施す。このような加熱処理により、加熱消滅性樹脂から成るエッチングマスク35aは熱分解し完全に消滅し除去される。ここで、熱処理の雰囲気は乾燥空気でもよい。このようにして、開口37を有する絶縁体膜32のパターン形成を半導体基板31上に形成する。

このパターン形成方法の第1の実施形態のエッチングマスク35aの除去は、従来の技術のプラズマ中のアッシング除去に比べて、使用する装置として簡単なオープンでよく、しかも、その除去方法が極めて簡便である。このように、エッチングマスクとして使用した後の除去が非常に簡便になることにより、パターン形成のコストが大幅に低減するようになる。

また減圧下で加熱するようにすれば、より効率よく除去することが可能である。

上記実施形態においては、上記レーザービームの代わりに電子ビームにより熱エネルギーを与えてもよい。また、レーザー光源としては、その他にUVレーザー光源、エキシマレーザー光源を用いてもよい。

上記のパターン形成に用いる加熱消滅性樹脂としては、例えば、ポリメチレンマロン酸ジエステル、ポリブチレン、ニトロセルロース、 $\alpha$ -メチルスチレンポリマー、プロピレンカーボネートポリマー、ポリ(メタ)アクリル酸アルキルエステル、カルボン酸ジヒドラジドとジイソシアネートを重合させた共重合体、これらのポリマーの過酸化物等、及び、これらのポリマーに必要な応じてジブチルフタレートやジオクチルフタレートなどの可塑剤や、キシレンオイル、テルペンオイル、パラフィンワックスなどの軟化剤を加えて粘着性を付与したもの等がある。また、ポリブテンやポリメタクリル酸ラ

ウリルも加熱消滅性樹脂として用いることができる。

しかし、本発明に規定した加熱消滅性材料を用いることが好ましい。更に、その中でも、本発明者は、架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン樹脂組成物を架橋させた加熱消滅性樹脂膜が、 $150 \sim 260^{\circ}\text{C}$ に加熱することで速やかに消滅することを見出した。

上記架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン樹脂組成物を架橋させた加熱消滅性樹脂は、前述の導電性微粒子転写シートにおいて詳述したものと同様である。

(パターン形成方法の第2の実施形態)

次に、本発明の加熱消滅性材料を用いたパターン形成方法の第2の実施形態を第12図に基づいて説明する。第12図は、上記加熱消滅性樹脂膜を用いたリフトオフ用マスクのパターン形成と、それを用いた配線のような導電体膜のパターン形成工程を示す断面図である。ここで、第1の実施形態で説明したのと同様のものは同一符号で示す。

この実施形態でも、加熱消滅性樹脂膜を形成するために、上述した架橋性シリル基を有するポリオキシプロピレン樹脂とジアシルフォスフィンオキシド化合物とを溶剤に溶解した消滅性樹脂塗布液を用いる。

第1の実施形態で説明したのと同様にして、第12図(a)に示すように半導体基板31上に酸化シリコンで絶縁体膜32を堆積し、この絶縁体膜32上に上述したところの消滅性樹脂塗布液をスピン塗布する。そして、このスピン塗布後に $80^{\circ}\text{C}$ 程度の温度でプリベークし不要な溶剤を飛ばす。このようにして、膜厚が $1.5\mu\text{m}$ 程度の加熱消滅性樹脂膜33を形成する。

次に、第12図(b)に示すように、直接描画の方法で熱ビームであるレーザービーム34を照射する。ここで、光源としてはYAGレーザーを用いる。そして、加熱消滅性樹脂膜33に対して熱エネルギーを付与し照射領域の温度を $200^{\circ}\text{C}$ 程度にする。このようにすると、熱伝導の悪い酸化シリコンで構成された絶縁体膜32表面に熱が溜まるために、絶縁体膜32に近づくに従い加熱消滅性樹脂膜33は熱分解し易くなる。そして、第12図(b)

）に示したような逆テーパの断面形状を有するリフトオフ用開口 38 を有するリフトオフ用マスク 39 を形成することができるようになる。

第 1 の実施形態で述べたのと同様に、この場合でもリフトオフ用開口 38 を有するリフトオフ用マスク 39 の形成において、従来のフォトリソグラフィ技術のような現像工程は全く不要になる。このために、上述したようにパターン形成での大幅なコスト低減が可能になる。

次に、第 1 の実施形態で説明したのと同様にして、第 12 図（c）に示すように全面に光照射 36 を行い、上記リフトオフ用マスク 39 としてパターン形成された加熱消滅性樹脂膜 33 を架橋させ、光硬化したところのリフトオフ用マスク 39 a を形成する。

次に、第 12 図（d）に示すように、リフトオフ用マスク 39 a をマスクにして、例えば膜厚が 0.5  $\mu\text{m}$  程度のタングステン（W）のような導電体膜 310 のスパッター成膜を行う。ここで、直進性の高いコリメートスパッター方法を用いるとよい。このようにすると、リフトオフ用マスク 39 a は逆テーパ形状であるために、リフトオフ用マスク 39 a 上に堆積する導電体膜 310 とリフトオフ用開口 38 内に堆積し配線 311 となる導電体膜とは、第 12 図（d）に示しているように分離して形成されるようになる。

次に、酸素雰囲気あるいは窒素雰囲気中で、前者では 200℃程度の温度の熱処理、後者の場合では 250℃程度の温度の熱処理を施す。このような加熱処理により、加熱消滅性樹脂から成るリフトオフ用マスク 39 a は、熱分解し消滅して、リフトオフ用マスク 39 a 上の導電体膜 310 をリフトオフさせ除去するようになる。このような本発明のリフトオフ工程を通して、第 12 図（e）に示すように半導体基板 31 上の絶縁体膜 32 上に配線 311 が形成される。

ここで、従来のリフトオフ技術では、リフトオフ用マスクはレジスト膜から形成される。そして、上記リフトオフ工程においては、レジスト膜で成るリフトオフ用マスクは有機溶剤の薬液中で溶解され除去される。このリフトオフ用マスクの溶解除去によりリフトオフ用マスク上に堆積した導電体膜が

リフトオフされ除去され、配線が形成される。

該実施形態 2 では、上記のような従来のリフトオフ工程のように薬液を使用しないことからその操作が安全になりしかもその作業性は向上する。そして、これによってパターン形成コストが低減される。なお、YAG レーザの光量を変化させると逆テーパが形成されないこともあるが、リフトオフは可能である。

(パターン形成方法の第 3 の実施形態)

次に、本発明の加熱消滅性材料を用いたパターン形成方法の第 3 の実施形態を第 13 図、第 14 図に基づいて説明する。第 13 図、第 14 図は、上記加熱消滅性樹脂膜を用いたエッチングマスクのパターン形成と、それを用いた半導体膜のパターン形成方法を示す工程順の断面図である。ここで、第 1 の実施形態で説明したのと同様のものは同一符号で示す。

この実施形態でも、加熱消滅性樹脂膜を形成するために、第 1, 2 の実施形態と同様にして、上述した架橋性シリル基を有するポリオキシプロピレン樹脂とジアシルフオスフィンオキシド化合物とを溶剤に溶解した消滅性樹脂塗布液を用いる。

第 13 図 (a) に示すように、半導体基板 31 上表面に熱酸化膜 (図示せず) を形成しその熱酸化膜上に多結晶シリコン膜などの半導体薄膜 312 を堆積し、この半導体薄膜 312 上に上述したところの消滅性樹脂塗布液をスピン塗布する。そして、このスピン塗布後に 80℃ 程度の温度でプリベークし不要な溶剤を飛ばす。このようにして、膜厚が 1 μm 程度の加熱消滅性樹脂膜 33 を形成する。

次に、第 13 図 (b) に示すように、従来のフォトリソグラフィ技術の露光工程と同じ処理をする。すなわち、石英ガラス基板 313 とその表面に形成した遮光膜パターン 314 から成るレチクル 315 をフォトマスクにして、通常の縮小投影露光により露光光 316 を照射し、上記加熱消滅性樹脂膜 33 パターンの露光転写を行う。このようにして、加熱消滅性樹脂膜 33 の所定の領域に光硬化領域 33a を形成する。ここで、露光光 316 としては A

r Fエキシマレーザー（波長：約193nm）を用いる。

次に、酸素雰囲気中で150℃程度の温度の熱処理を施す。この加熱処理により、加熱消滅性樹脂33のうちで光硬化領域33a以外の領域の加熱消滅性樹脂は熱分解し完全に消滅する。そして、加熱消滅性樹脂膜33のうちで光硬化領域33aは上記150℃程度の温度では熱分解しないでそのまま残存するようになる。このようにして、第13図（c）に示しているように、加熱消滅性樹脂膜33のパターンが形成され、エッチングマスク317を半導体膜312上に形成することになる。ここで重要なことは、上記加熱処理の温度は、露光光316が照射しない領域の加熱消滅性樹脂膜33が分解し消滅する温度よりも高く、露光光316が照射した領域の加熱消滅性樹脂膜33すなわち光硬化領域33aが分解し消滅する温度よりも低く設定することである。

これに対して、従来のレジスト膜のパターン形成では、上述したように第16図（b）の工程において、レジスト中の官能基が感光しレジストのベースレジンが変化する。すなわち、ベースレジンの共重合の切断（ポジ型）あるいはその重合の促進（ネガ型）が行われる。このようにして、現像工程で上記光照射で変化した後のベースレジンの溶解を通してパターン形成することになる。

このようにして、この場合でも、従来のフォトリソグラフィ技術のような現像工程は不要になり、パターン形成での大幅なコスト低減が可能になる。

次に、第14図（a）に示すように、エッチングマスク317をマスクにして、プラズマを用いたドライエッチングにより半導体薄膜312をエッチング加工する。このようにして、例えばゲート電極318を形成する。

次に、第14図（b）に示すように、窒素雰囲気中で200℃～250℃程度の温度の熱処理を施す。このような加熱処理により、加熱消滅性樹脂から成るエッチングマスク317は熱分解し完全に消滅し除去される。ここで、熱処理の雰囲気は乾燥空気でもよい。このようにして、半導体薄膜312のパターン形成によりゲート電極318を半導体基板31上に形成する。

この場合もエッチングマスク 317 の除去は、従来の技術のプラズマ中のアッシング除去に比べ極めて簡便でありパターン形成のコストが大幅に低減する。

なおここで、消滅性樹脂塗布液として、ポリプロピレングリコールのジアクリレートベースの光硬化樹脂を添加したものをを用いるようにしてもよい。これにより、光架橋性材料を添加し、露光領域の消滅温度  $T_1$  を非露光領域の消滅温度  $T_0$  よりも選択的に上昇させ、温度  $T$  ( $T: T_0 < T < T_1$ ) で加熱するようにすれば、レジストパターンの形成が容易に可能となる。

そして加工後、 $T$  ( $T: T > T_1$ ) に加熱することによりレジストパターンの除去が可能となる。

(パターン形成方法の第 4 の実施形態)

次に、本発明の加熱消滅性材料を用いたパターン形成方法の第 4 の実施形態を第 15 図に基づいて説明する。第 15 図は、上記加熱消滅性樹脂膜を用いたメッキ用マスクのパターン形成と、それを用いたバンプ等の金属膜のパターン形成方法を示す工程順の断面図である。ここで、第 1 の実施形態で説明したのと同様のものは同一符号で示す。

この実施形態でも、加熱消滅性樹脂膜を形成するために、上述した架橋性シリル基を有するポリオキシプロピレン樹脂とジアシルフォスフィンオキシド化合物とを溶剤に溶解した消滅性樹脂塗布液を用いる。

第 15 図 (a) に示すように、各種半導体素子 (図示せず) を形成した半導体基板 31 上に酸化シリコンで絶縁体膜 32 を堆積し、スパッター法で膜厚の薄い Cu 層を上記絶縁体膜 32 上に成膜して給電層 319 にする。そして、上述したところの消滅性樹脂塗布液をスピン塗布し、第 11 図 (b) で説明したのと同様な方法でメッキ用開口 320 を有するメッキ用マスク 321 を形成する。更に、第 1 の実施形態で説明したのと同様にして、メッキ用マスク 321 に全面に光照射を行い、上記メッキ用マスク 321 としてパターン形成された加熱消滅性樹脂膜を構成している組成物を架橋させ光硬化さ



せる。

次に、メッキ液として２価の銅イオンを含むメッキ液、例えば、銅イオンを５～２００ｇ／Ｌ（リットル）程度含む硫酸銅水溶液を入れたメッキ槽内でメッキ処理を施す。このメッキ処理で、第１５図（ｂ）に示すように銅電極３２２がメッキ用開口３２０内を埋め込むように形成される。このメッキ工程において、上述した光硬化の処理を受けているメッキ用マスク３２１は、上記メッキ液で膨潤することなくそのパターン変化の生じることがない。

次に、第１５図（ｃ）に示すように、窒素雰囲気中で２００℃～２５０℃の温度の熱処理を施す。この加熱処理により、加熱消滅性樹脂から成るメッキ用マスク３２１を熱分解し完全に消滅し除去される。ここで、熱処理の雰囲気は乾燥空気でもよい。このようにして、銅電極３２２から成る金属膜のパターン形成を半導体基板３１上の絶縁体膜３２上に形成する。なお、膜厚の薄い給電層３１９は、後工程においてドライエッチングあるいはイオンミリング等で除去される。

上記加熱消滅性樹脂から成るメッキ用マスク３２１は、銅メッキ以外にも金（Ａｕ）メッキの場合にも全く同様に適用できる。このような金属膜のパターン形成により、半導体チップ上にバンプあるいは配線等を形成できる。

以上に説明したように、本発明の加熱消滅性材料から成るメッキ用マスクを用いることで、金属膜のパターン形成のコストが大幅に低減するようになる。

本発明の加熱消滅性材料を用いたパターン形成は、上記の実施形態に限定されず、本発明の技術思想の範囲内において、実施の形態は適宜に変更される。上述した実施形態では、半導体デバイス製造の場合について説明しているが、液晶表示パネル、プラズマディスプレイパネル等の表示デバイス製造にも同様に適用できる。また、エッチング加工においてドライエッチングの場合について説明しているが、ウェットエッチングの場合にも全く同様に適用できるものである。

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

(実施例 1)

0. 2 L のビーカー中で、アルコキシシリル変性ポリプロピレングリコール（鐘淵化学社製 MS ポリマー S-303）100 g とジアシルフォスフィンオキシド化合物（チバスペシャルティークेमカル社製、イルガキュアー 819）3 g とを、遮光下で 50℃ に加熱して、攪拌棒を用いて均一になるまで混合し、加熱消滅性材料（ペースト状）を調製した。

調製した加熱消滅性材料（ペースト状）をポリエチレンテレフタレートフィルム上及び厚さ 25  $\mu\text{m}$  のアルミニウム板上に 100  $\mu\text{m}$  の厚みになるように塗布した。高圧水銀灯を用いて 365 nm の紫外線を得られた被塗物に照射強度が強度 10  $\text{mW}/\text{cm}^2$  となるよう照度を調節して 60 秒間照射した。紫外線を照射後、80℃ で 30 分間養生し、加熱消滅性シートを得た。

(実施例 2)

0. 2 L のビーカー中で、アルコキシシリル変性ポリプロピレングリコール（鐘淵化学社製 MS ポリマー S-303）100 g とジアシルフォスフィンオキシド化合物（チバスペシャルティークेमカル社製、イルガキュアー 819）3 g とを、遮光下で 80℃ に加熱して、攪拌棒を用いて均一になるまで混合し、室温まで冷却した後、更に、有機過酸化物 1, 1-ビス（ $t$ -ヘキシルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン（日本油脂社製、パーヘキサ TMH）3 g を加えて加熱消滅性材料（ペースト状）を調製した。

調製した加熱消滅性材料（ペースト状）をポリエチレンテレフタレートフィルム上及び厚さ 25  $\mu\text{m}$  のアルミニウム板上に 100  $\mu\text{m}$  の厚みになるように塗布した。高圧水銀灯を用いて 365 nm の紫外線を得られた被塗物に照射強度が強度 10  $\text{mW}/\text{cm}^2$  となるよう照度を調節して 60 秒間照射した。紫外線を照射後、50℃ で 30 分間養生し、加熱消滅性シートを得た。

(比較例 1)

0. 2 Lのビーカー中で、ラウリルメタクリレート100 gとジアシルフオスフィンオキシド化合物（チバススペシャルティケミカル社製、イルガキュアー819）1 gとを、遮光下で50℃に加熱して、攪拌棒を用いて均一になるまで混合した後、窒素を10分間バブリングして溶存酸素を除去し、光硬化組成物を調製した。

調製した光硬化性組成物を離型処理をしたポリエチレンテレフタレートフィルム上及び厚さ25  $\mu\text{m}$ のアルミニウム板上に100  $\mu\text{m}$ の厚みになるように塗布した。高圧水銀灯を用いて、365 nmの紫外線を得られた被塗物に照射強度が強度2 mW/cm<sup>2</sup>となるよう照度を調節して30分間照射して、接着シートを得た。

（評価）

実施例1、2及び比較例1において作成した加熱消滅性シート等について、下記の方法により、シートの糸引き、タック感、150℃及び250℃に加熱した場合の消滅までに要する時間について評価した。

結果を表1に示した。

（シートの糸引きの評価）

幅25 mm、厚さ50  $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート製の細長いシートを接着シートの粘着剤層上に被覆した後、端部からシートを剥離させた。このときに剥離界面に糸引きが生じたかどうかを目視により観察した。

（タック感の評価）

加熱消滅性シート等の粘着剤層を指で触り、官能評価によりタック感の有無を評価した。

（150℃及び250℃に加熱した場合の消滅時間の評価）

アルミニウム板を基材とする接着シートを5 mm×5 mmにカットしたサンプルを、所定の温度に設定したホットプレート上に載せた。目視により粘着剤層が消滅するまでの時間を測定した。また、消滅後にアルミニウム板上に残留した残渣の重量を測定し、加熱による重量の減少率を算出した。

	シートの糸引き	タック感	150℃に加熱		250℃に加熱		消滅後のアルミニウム 板の外観
			消滅時間(秒)	重量減少率(%)	消滅時間(秒)	重量減少率(%)	
実施例1	なし	あり	500	96	15	98	僅かに焦げあり
実施例2	なし	あり	500	98	15	99	焦げなし
比較例1	あり	あり	600	70	600	83	僅かに焦げあり

## (実施例 3)

0. 2 L ビーカー中で、両末端グリシジルエーテルポリプロピレングルコール（共栄社化学社製、エポライト400 P）20 g、両末端アミノ基含有ポリプロピレングルコール（ハンツマン社製、ジェファーミン D2000，架橋剤（1））80 g を攪拌棒を用いて均一になるまで混合し、本発明の加熱消滅性材料（ペースト状）を得た。

得られた加熱消滅性材料（ペースト状）を実施例 1 と同様にして100  $\mu$  m の塗膜を作成し、80℃のオーブンで2時間養生して、架橋皮膜を得た。

得られた架橋皮膜を実施例 1 と同様に、150℃、250℃および300℃に加熱した場合の消滅時間、消滅後に残留した残渣の重量を測定した。結果を以下に示す。

150℃	消滅時間	500秒	重量減少率	95%
250℃	消滅時間	20秒	重量減少率	98%
300℃	消滅時間	5秒	重量減少率	98%

## (実施例 4)

0. 2 L ビーカー中で、ポリプロピレングルコールモノメタクリレート（日本油脂社製、ブレンマー P P 1000）95 g、ポリプロピレングルコールジアクリレート（東亜合成社製、アロニックス M270）5 g、ジアシルフオスフィンオキシド（チバスペシャルティエーケミカル社製、イルガキュアー819）1 g を、遮光下、攪拌棒を用いて均一になるまで混合し、窒素を10分間バブルして溶存酸素を除去して、本発明の加熱消滅性材料（ペースト状）を得た。

得られた加熱消滅性材料（ペースト状）を実施例 1 と同様にして100  $\mu$  m の塗膜を作成し、高圧水銀灯を用いて356nmの紫外線強度が10mW/cm<sup>2</sup>となるようにして60秒間照射して、架橋皮膜を得た。

得られた架橋皮膜を実施例 1 と同様に、150℃、250℃および300℃に加熱した場合の消滅時間、消滅後に残留した残渣の重量を測定した。結果を以下に

示す。

150℃	消滅時間	500秒	重量減少率	93%
250℃	消滅時間	25秒	重量減少率	98%
300℃	消滅時間	15秒	重量減少率	98%

(実施例 5)

クメンヒドロキシパーオキサイド（分解促進剤である過酸化物）を 2 g 添加した以外は実施例 1 と同様に加熱消滅性材料（ペースト状）を調製し、実施例 1 と同様にして加熱消滅性シートを得た。

得られた加熱消滅性シートを実施例 1 と同様に、150℃、250℃および300℃に加熱した場合の消滅時間、消滅後に残留した残渣の重量を測定した。結果を以下に示す。

150℃	消滅時間	3 0 0 秒	重量減少率	9 7 %
250℃	消滅時間	1 2 秒	重量減少率	9 8 %
300℃	消滅時間	1 0 秒以下	重量減少率	9 8 %

(実施例 6)

A I B N（分解促進剤であるアゾ化合物）を 2 g 添加した以外は実施例 1 と同様に加熱消滅性材料（ペースト状）を調製し、実施例 1 と同様にして加熱消滅性シートを得た。

得られた加熱消滅性シートを実施例 1 と同様に、150℃、250℃および300℃に加熱した場合の消滅時間、消滅後に残留した残渣の重量を測定した。結果を以下に示す。

150℃	消滅時間	3 0 0 秒	重量減少率	9 8 %
250℃	消滅時間	1 2 秒	重量減少率	9 7 %
300℃	消滅時間	1 0 秒以下	重量減少率	9 7 %

(実施例 7)

酸化錫（分解促進剤）を 4 g 添加した以外は実施例 1 と同様に加熱消滅性材料（ペースト状）を調製し、実施例 1 と同様にして加熱消滅性シートを得た。

得られた加熱消滅性シートを実施例 1 と同様に、150℃、250℃および300℃に加熱した場合の消滅時間、消滅後に残留した残渣の重量を測定した。結果を以下に示す。

150℃	消滅時間	3 5 0 秒	重量減少率	9 8 %
250℃	消滅時間	1 2 秒	重量減少率	9 7 %
300℃	消滅時間	1 0 秒以下	重量減少率	9 6 %

(実施例 8)

ドデシルメルカプタン（分解遅延剤であるメルカプト化合物）を 3 g 添加した以外は実施例 1 と同様に加熱消滅性材料（ペースト状）を調製し、実施例 1 と同様にして加熱消滅性シートを得た。

得られた架橋皮膜を実施例 1 と同様に、150℃、250℃および300℃に加熱した場合の消滅時間、消滅後に残留した残渣の重量を測定した。結果を以下に示す。

150℃	消滅時間	8 0 0 秒	重量減少率	9 6 %
250℃	消滅時間	3 0 秒	重量減少率	9 7 %
300℃	消滅時間	1 5 秒	重量減少率	9 7 %

## (実施例 9)

1, 6-ヘキサメチレンジアミン（分解遅延剤であるアミン化合物）を 2 g 添加した以外は実施例 1 と同様に加熱消滅性材料（ペースト状）を調製し、実施例 1 と同様にして加熱消滅性シートを得た。

得られた加熱消滅性シートを実施例 1 と同様に、150℃、250℃および300℃に加熱した場合の消滅時間、消滅後に残留した残渣の重量を測定した。結果を以下に示す。

150℃	消滅時間	7 5 0 秒	重量減少率	9 5 %
250℃	消滅時間	3 0 秒	重量減少率	9 6 %
300℃	消滅時間	1 5 秒	重量減少率	9 7 %

## (実施例 10)

ジブチル錫ジラウレート（分解遅延剤である有機錫）を 2 g 添加した以外は実施例 1 と同様に加熱消滅性材料（ペースト状）を調製し、実施例 1 と同様にして加熱消滅性シートを得た。

得られた加熱消滅性シートを実施例 1 と同様に、150℃、250℃および300℃に加熱した場合の消滅時間、消滅後に残留した残渣の重量を測定した。結果を以下に示す。

150℃	消滅時間	8 0 0 秒	重量減少率	9 5 %
250℃	消滅時間	4 0 秒	重量減少率	9 6 %
300℃	消滅時間	2 0 秒	重量減少率	9 8 %

## (実施例 11)

トリブチルボレート（分解遅延剤である有機ホウ素）を 3 g 添加した以外は実施例 1 と同様に加熱消滅性材料（ペースト状）を調製し、実施例 1 と同様にして加熱消滅性シートを得た。



得られた加熱消滅性シートを実施例 1 と同様に、150℃、250℃および300℃に加熱した場合の消滅時間、消滅後に残留した残渣の重量を測定した。結果を以下に示す。

150℃	消滅時間	8 0 0 秒	重量減少率	9 6 %
250℃	消滅時間	4 0 秒	重量減少率	9 6 %
300℃	消滅時間	2 0 秒	重量減少率	9 7 %

(実施例 1 2)

実施例 1 の加熱消滅性シートを下記表に示す、窒素及び酸素濃度雰囲気下で、250℃および300℃で、それぞれ5分間加熱した。該加熱消滅性シートの加熱後の減少量、残渣量、視認状態も同表に示す。

250°C × 5min.

窒素濃度 (%)	100	98	95	92.4	89.8	83	73.8	0
酸素濃度 (%)	0	2	5	7.6	10.2	17	26.2	100
減少量 (質量%)	2.9	24.14	57.3	80.98	97.28	98.68	99.35	97.1
残渣量 (質量%)	97.1	75.86	42.7	19.02	2.72	1.32	0.65	2.9
視認状態	原形近い	原形近い	どろりと した液	どろりと した液	痕有り	痕有り	痕無し	発火 ボロボロ

300°C × 5min.

窒素濃度 (%)	90	82
酸素濃度 (%)	10	18
減少量 (質量%)	100	96.4
残渣量 (質量%)	0	3.6
視認状態	黄色	痕有り

上記表中酸素濃度は、(株) ガステック製の酸素濃度指示警報計；OXYTECミニモニタ：GOA-6H-Sにて測定し、百分率にて示した値である。

上記表中酸素濃度は、上記酸素濃度の値を100より差し引いた値である。

上記減少量及び残渣量は、表中酸素濃度は、上記酸素濃度の値を100より差し引いた値である。

上記の結果より、本発明の加熱消滅性材料は、加熱雰囲気下の酸素濃度が高くなるほど、分解の効率が良くなる。

〔多孔質材料の製造方法の実施例〕

(実施例21)

テトラエトキシシラン (信越化学社製) 80g、加水分解性シリル基含有ポリプロピレングリコール (旭硝子社製、エクセスター ESS-3630) 20g、ジアシルホスフィンオキサイド誘導体 (チバスペシャルティケミカル、イルガキュア 819) 3gを均一になるまで、遮光下、約40°Cで加熱して溶解させた。

得られた組成物を、鋼板に粘着テープを用いて横巾10mm×縦巾30mm×深さ0.05mmになるように囲いを作り、その中に入れ、高圧水銀灯 (365nm、照度10mw/cm<sup>2</sup> ×60秒) を照射し、加水分解性シリ

ル基含有ポリプロピレングリコールの架橋を進行させ、加熱消滅性材料となる共重合体の大きさを制御する。そして、照射後そのまま、20℃で48時間養生した。弾力性のあるフィルムが得られた。得られたフィルムを250℃のオープン中で、10分間養生した。残留有機分が3%以下の硬質で多孔質の板が得られた。得られた硬質の皮膜をさらに、400℃で30分間養生した。なお、残留有機分の評価は、対象物質を、熱重量損失（TGA、昇温速度10℃/分、上限温度600℃）による損失重量より求めた。

（実施例22）

テトラエトキシシラン（信越化学社製）80g、加水分解性シリル基含有ポリプロピレングリコール（旭硝子社製、エクセスター ESS-3630）12g、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジアクリロイルオキシポリプロピレングリコール（東亜合成社製、アロニックス M-270）8g、ジアシルホスフィンオキサイド誘導体（チバスペシャリティケミカル、イルガキュア 819）3gを均一になるまで、遮光下、約40℃で加熱して溶解させた。

得られた組成物を、鋼板に粘着テープを用いて横巾10mm×縦巾30mm×深さ0.05mmになるように囲いを作り、その中に入れ、高圧水銀灯（365nm、照度10mw/cm<sup>2</sup>×60秒）を照射し、照射後そのまま、20℃で24時間養生した。弾力性のあるフィルムが得られた。得られたフィルムをフッ化エチレン樹脂焼き付け処理した鉄板の上に置き、250℃のオープン中で、10分間養生した。残留有機分が約5%の硬質で多孔質の板が得られた。得られた硬質の板をさらに、400℃で30分間養生した。

（比較例21）

テトラエトキシシラン（信越化学社製）80g、シクロヘキシルアクリレート（数平均分子量10万）の酢酸エチル溶液（固形分50%）40g、ジブチル錫ジラウレート（和光純薬社製）2gの溶液を、ポリエチレン板に粘着テープを用いて横巾10mm×縦巾30mm×深さ0.05mmになるように囲いを作り、その中に入れ、風乾で酢酸エチルを揮発させながら、20℃で48時間養生した。得られたフィルムを250℃のオープン中で、10

分間養生した。硬質で多孔質の板が得られたが、残留有機分は30%であった。得られた硬質の板をさらに、400℃で30分間養生することで、残留有機分は5%以下となった。

(実施例23)

アルコキシシランと加熱消滅性材料とを含む前駆体は、アルコキシシランが部分加水分解縮合した液状の複合材であり、前記複合材をSOG（スピン・オン・ガラス）塗布液として用い、半導体デバイスの配線間の層間絶縁膜を形成した。これについては、第1図を参照して詳細に説明する。第1図は、被処理基板である半導体基板上にMOSFETを形成し、2層配線構造の層間絶縁膜に本発明の多孔質材料を適用する製造工程順の断面図である。

第1図（a）に示すように、シリコン基板1に選択的に素子分離領域2をトレンチ素子分離法で形成する。そして、ゲート絶縁膜3を形成しリン等の有効不純物を含む多結晶シリコンでゲートシリコン層4を形成し、更にソース／ドレイン領域となる不純物拡散層5a、5bをヒ素のイオン注入とその後の熱処理で形成する。次に、第1図（b）に示すように、ゲートシリコン層4の側壁にシリコン酸化膜等でスペーサー3sを形成する。引き続いて、全面に高融点金属たとえばコバルト（Co）をスパッター法で堆積させ熱処理を施しその不要部分のコバルトを除去し、第1図（c）に示すように上記ゲートシリコン層4、不純物拡散層5a、5b上にそれぞれシリサイド層6g、6a、6bを選択的に形成しシリサイド構造にする。

次に、第1図（d）に示すように第1層間絶縁膜7を全面に形成する。この第1層間絶縁膜7は、化学気相成長（CVD）法によるシリコン酸化膜の成膜と、化学機械研磨（CMP）による表面の平坦化により形成するとよい。そして、第1コンタクトホール9を第1層間絶縁膜7に設け、タングステン（W）等の金属で第1層配線8を形成する。シリコンの熱酸化膜の比誘電率は3.9であるが、第1層間絶縁膜7の比誘電率は、CVD法で用いる反応ガスによるがほぼ4程度になる。

このようにした後に、上述したところのSOG塗布液を第1層間絶縁膜7

および第1配線層8を被覆するように1000～5000rpmの回転速度で全面にスピン塗布する。この回転速度は、SOG塗布液の粘度あるいは層間絶縁膜の膜厚により決められる。その後、拡散炉中で150℃～250℃、10分間程度の第1の加熱処理を上記スピン塗布膜に施す。このようにして、第1図(e)に示すように、残留有機分が約5%の硬質で多孔質の第2層間絶縁膜10が得られる。得られた第2層間絶縁膜10に、拡散炉中でさらに400℃で30分間の第2の加熱処理を施す。このようにして、第2層間絶縁膜10は、例えば膜厚が500nm程度で、膜中に均一な大きさで均一に分散する孔を有する多孔質膜となり、最終的に第2層間絶縁膜10の比誘電率は1.5～2.5程度にすることが可能になる。

ここで、第1,2の加熱処理の雰囲気ガスには酸素あるいは窒素を用いる。酸素ガスの雰囲気第1の加熱処理を行う場合には、スピン塗布膜の多孔質化が起こり易くなり、130℃程度でも均一な多孔質層が形成される。窒素ガス雰囲気第1の加熱処理では、酸素ガスの場合よりも多孔質化のための温度は高くなる。この第1の加熱処理では、SOG塗布液の溶剤の除去、ゾル状のスピン塗布膜のゲル化を行っている。そこで、ゲル化し易いSOG塗布液を用いる場合には酸素ガス雰囲気第1の加熱処理行うとよい。また、ゲル化のし難いSOG塗布液を用いる場合には窒素ガス雰囲気第1の加熱処理行うとよい。

そして、第1層間絶縁膜7および第2層間絶縁膜10に第2コンタクトホール11を設け、アルミニウム(A1)等の金属で第2層配線12を形成する。最後にパッシベーション膜13を全面に被覆する。このようにして、第1図(e)に示すような2層配線構造を有する半導体デバイスが形成される。ここで、図示しないがシリコン基板1上にはその他に多数の半導体素子が形成されている。

このようにして、高い均一性の孔を有し低誘電率の層間絶縁膜が、半導体デバイス構造に安定的に形成できるようになる。この層間絶縁膜は、機械的強度および耐吸湿性に優れている。そして、設計どおりに、しかも、高速に

動作する半導体デバイスが高精度に製造でき、信頼性の高い半導体装置を提供することが可能となる。

実施例 23 において、第 1 層間絶縁膜 7 にも第 2 層間絶縁膜 10 と同様な多孔質材料を適用してもよい。この場合には、上述したところの SOG 塗布液を全面にスピン塗布するために、第 1 層間絶縁膜 7 の表面は平坦に形成され、CMP は不要になる。但し、この場合には、膜厚 10 nm 以下のシリコン窒化膜を全面に形成し、このシリコン窒化膜上に第 1 層間絶縁膜 7 を形成するようにするとよい。

更に、多層配線構造を有する半導体デバイスの製造において、配線金属に銅を用いたダマシン構造あるいはデュアルダマシン構造における低誘電率の層間絶縁膜として、上述したような SOG 塗布液から形成する多孔質材料を用いることは、上記実施例 23 と同様に容易である。上述しているように、層間絶縁膜は 400℃ 程度の加熱処理で形成できる、低温成膜の低誘電率絶縁膜であるからである。

以上に説明した実施の形態では、シロキサン骨格を有する縮重合化合物（Si-O 構造を主骨格とした水素あるいは有機含有の化合物）の多孔質化の場合について説明しているが、本発明はこれに限定されるものではない。その他に、有機高分子を主骨格としたシリコン含有の有機薄膜の多孔質化にも、本発明の加熱消滅性材料は同様に適用できる。このような有機絶縁膜として使用できるものには、BCB 膜（ジビニルシロキサンベンゾシクロブテン重合体で形成された有機膜）の他にポリアリルエーテル-Si 結合の有機絶縁膜があることを確認している。この他に、有機高分子を主骨格としたシリコン含有の有機薄膜としては、一般に有機シロキサン、または、芳香族および／あるいは炭化水素鎖を含む有機シロキサンで構成されるものであれば使用可能である。

上記多孔質化された有機薄膜は、スピンオン塗布法及びプラズマ重合法のいずれの成膜方法で形成することも可能である。スピンオン塗布法が使用される場合、先ず、主骨格原料であるモノマーが加熱消滅性材料と共に被処理

基板にスピンオン塗布される。更に、被処理基板をアニールすることにより、モノマーが被処理基板上で熱重合され、有機高分子を主骨格としたシリコン含有の有機薄膜が形成される。また、プラズマ重合法が使用される場合、主骨格原料であるモノマーと加熱消滅性材料となるモノマーとが気化されて、モノマー蒸気が生成される。そのモノマー蒸気が不活性ガス中に導入され、更に重合されて、有機高分子を主骨格としたシリコン含有の有機薄膜が形成される。

なお、シロキサン骨格を有する縮重合化合物としては、シルセスキオキサン類の絶縁膜、あるいは、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合、 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 結合、 $\text{Si}-\text{F}$ 結合のうち少なくとも1つの結合を含むシリカ膜で形成してもよい。ここで、シルセスキオキサン類の絶縁膜は、メチルシルセスキオキサン (Methyl Silsesquioxane)、水素ゲンシルセスキオキサン (Hydrogen Silsesquioxane)、メチレーテッド水素ゲンシルセスキオキサン (Methylated Hydrogen Silsesquioxane) あるいはフルオリネーテッドシルセスキオキサン (Fluorinated Silsesquioxane) のような低誘電率膜がある。

また、上述したBCB膜は20%程度のシリカ成分を含み、多孔質化する前の比誘電率は、2.5程度であるが、このような有機成分とシリカ成分あるいはシリコン成分とからなる複合膜も有機絶縁膜としてもよい。さらには、該有機成分と該シリカ成分あるいはシリコン成分の一部が窒化された複合膜も有機絶縁膜としてもよい。

#### [導電性微粒子転写シートの実施例]

##### (実施例31)

架橋性シリル基を有するポリオキシプロピレン樹脂 (商品名「MSポリマーS303」、鐘淵化学工業社製) 100重量部にジアシルフォスフィンオキシド化合物 (商品名「イルガキュア819」、チバスペシャルティールケミカル社製) 3重量部を加えた液状樹脂組成物をシート状に流延し紫外線を照射して硬化させて樹脂シートを得た。得られた樹脂シートはゲル状でゴム弾性があり粘着性を示す接着シートであった。



導電性微粒子（商品名「ミクロパール S O L」、積水化学工業社製）を多数の減圧吸引口を有する吸引パッドを用いて吸い付け、接着シートの上に導電性微粒子を接着して配置して導電性微粒子転写シートを得た。

次いで、導電性微粒子転写シートと、多数の電極が設けられた半導体チップパッケージとを、半導体チップパッケージの電極の位置と導電性微粒子の位置とが一致し、導電性微粒子が電極に直接接するように重ねた。これをハンダリフロー装置にかけたところ、導電性微粒子は電極に溶着しており、また、接着シートは消滅していた。

〔回路形成用転写シートの実施例〕

（実施例 3 1）

架橋性シリル基を有するポリオキシプロピレン樹脂（商品名「MS ポリマー S 3 0 3」、鐘淵化学工業社製）100重量部にジアシルフォスフィンオキシド化合物（商品名「イルガキュア 8 1 9」、チバスペシャルティークミカル社製）3重量部を加えた液状樹脂組成物を厚み  $25\ \mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム表面に乾燥後の厚みが  $10\ \mu\text{m}$  となるように塗工し、紫外線を照射して硬化させ接着シートを得た。得られた接着シートはゲル状でゴム弾性があり粘着性を示すものであった。次いで、接着シートに厚み  $12\ \mu\text{m}$  の電解銅箔を貼り付け銅箔付き接着シートを作製した。

上記で得られた銅箔付き接着シートの銅箔側にドライフィルムレジストを貼り付け、線幅  $30\ \mu\text{m}$ 、線間隔  $30\ \mu\text{m}$  の回路パターン形状のフォトマスクを通して露光、現像を行い、エッチング、レジスト剥離、洗浄工程を経て、回路形成用転写シートを作製した。

得られた回路形成用転写シートの銅箔回路パターン側とガラスエポキシからなる半硬化状態の絶縁基板とを位置合わせし、窒素雰囲気下で  $130^\circ\text{C}$  で熱プレスを行って銅箔回路パターンと絶縁基板とを接着させた。次いで、窒素雰囲気下で  $180^\circ\text{C}$  のオープンに入れたところ、加熱消滅性樹脂が消滅して、接着シートが剥離することにより、回路パターンが絶縁基板に精度良く転写された。

### (実施例 3 2)

回路パターンの線幅を  $20\ \mu\text{m}$  とした以外は、実施例 3 1 と同様にして、接着シートの表面に回路パターンが形成された回路形成用転写シートを作製した。

得られた回路形成用転写シートの銅箔回路パターン側とガラスエポキシからなる半硬化状態の絶縁基板とを位置合わせし、窒素雰囲気下で  $130^\circ\text{C}$  で熱プレスを行って銅箔回路パターンと絶縁基板とを接着させた。次いで、窒素雰囲気下で  $180^\circ\text{C}$  のオープンに入れ、加熱消滅性樹脂が消滅して、接着シートが剥離するまで加熱した。なお、窒素雰囲気にて熱プレスを行った際、及び、オープンに入れた際には、酸素濃度が低く保たれていたため、分解ガスが一斉に発生することはなく、線幅  $20\ \mu\text{m}$  の回路パターンが絶縁基板に精度良く転写された。

### (実施例 3 3)

実施例 3 1 と同様の方法で回路形成用転写シートを作製した。得られた回路形成用転写シートの銅箔からなる回路パターン側とセラミックグリーンシートとを位置合わせし、 $130^\circ\text{C}$  で熱プレスを行って銅箔回路パターンとセラミックグリーンシートとを接着させた。次いで、窒素雰囲気下で  $180^\circ\text{C}$  のオープンに入れたところ、加熱消滅性樹脂が消滅して、接着シートが剥離することにより、回路パターンがセラミックグリーンシートに精度良く転写された。

### (実施例 3 4)

本発明の加熱消滅性材料を用いた回路形成用転写シートを用いて、半導体チップ上部に再配列配線を形成して高密度実装用のバンプを形成する実施例である。以下に第 9 図を参照して説明する。

第 9 図 (a) に示しているように、実施例 3 1 と同様にして接着シート 2 1 2 を形成し、その表面に再配列配線用の銅から成る金属層 2 1 3 の形成された回路形成用転写シート 2 1 1 を作製し用意した。この金属層 2 1 3 の線幅は  $10\ \mu\text{m}$  程度であり、その膜厚は  $5\ \mu\text{m}$  程度である。そして、半導体チ

チップ 214、半導体チップ 214 内の配線層に接続した電極パッド 215、半導体チップ 214 上に接着剤層 216 を介して接着された絶縁基材 217 を有し、上記絶縁基材 217 と接着剤層 216 とを貫き電極パッド 215 に達する貫通孔に充填された導電性物質 218 が形成された半導体装置と上記回路形成用転写シート 211 とを、窒素雰囲気中で 130℃ の熱プレスで接着させた。ここで、絶縁基材 217 はポリイミドテープ等のフレキシブル素材または FR-4 等のリジッド素材によって形成した。なお、接着剤層 216 は熱硬化性あるいは熱可塑性のある接着剤である。

次に、窒素雰囲気中において 150℃ の温度のオーブン中で加熱処理を行った。この加熱処理により接着シート 212 は熱分解し完全に消滅した。そして、第 9 図 (b) に示すように、再配列配線となる金属層 213 が、導電性物質 218 に接続して絶縁基材 217 表面に転写され半導体装置が形成された。更に、第 9 図 (c) に示すように、金属層 213 となる再配列配線上に周知の方法によりハンダバンプ 219 を 190℃ 程度の温度で溶着させた。

このようにして、半導体チップ 214、半導体チップ 214 内の配線層に接続した電極パッド 215、半導体チップ 214 上に接着剤層 216 を介して接着された絶縁基材 217、上記絶縁基材 217 と接着剤層 216 とを貫き電極パッド 215 に達する貫通孔に充填された導電性物質 218 が形成され、更に上記電極パッド 215 と導電性物質 218 を通して電気接続している再配列配線である金属層 213、そして更に外部実装基板に接続するためのハンダバンプ 219 を備えた半導体装置が完成する。このようにして製造する半導体装置では、外部実装配線基板に合わせて再配列配線を変化させることが簡単にできるために顧客対応が迅速になり、実装レベルでのカスタム化が促進する。そして、上記本発明による再配列配線の形成においては、加熱温度が 200℃ 以下（ハンダバンプの形成温度）と比較的低温でなされるために、半導体チップの特性は全く変化することはない。このようにして CSP (Chip Size Package) の半導体装置からなる電子部品が容易に製造できることになる。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2002年11月29日出願の日本特許出願（特願2002-349192）、  
2002年11月29日出願の日本特許出願（特願2002-349194）、  
2002年11月29日出願の日本特許出願（特願2002-349195）、  
2003年2月3日出願の日本特許出願（特願2003-26330）、  
2003年2月26日出願の日本特許出願（特願2003-49842）、  
2003年11月25日出願の日本特許出願（特願2003-394620）、  
に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の加熱消滅性材料は、通常の使用温度では劣化や分解が起こり難く、比較的低温で加熱することにより短時間のうちに消滅させることができる。

また、本発明の加熱消滅性材料を用いた多孔質材料の製造方法では、骨格形成用の架橋性材料（a）に、ポリオキシアルキレン樹脂を主成分とし、加熱により分解揮発する本発明の加熱消滅性材料（b）が分散されている前駆体が用意され、該前駆体を加熱消滅性材料の加熱により消滅する温度以上に加熱するだけで、加熱消滅性材料が消滅することにより多数の孔が形成されており、かつ前記架橋性材料（a）を架橋させた骨格相をマトリックスとする多孔質材料が得られる。すなわち、比較的簡単な方法で多孔質材料を製造することができる。

しかも、上記骨格形成用の架橋性材料（a）に、加熱消滅性材料（b）を分散させた前駆体を用意すればよく、加熱消滅性材料を均一に分散させるだけで、孔が均一に分散された多孔質材料を容易に得ることができる。加えて、加熱消滅性材料の分散粒子の粒径を制御することにより、比較的大きな孔を

容易に形成することができるとともに、孔の大きさが均一な多孔質材料を容易に提供することができる。加えて、上記加熱消滅性材料は加熱により完全に消滅するため、加熱消滅性材料の残渣による誘電率の上昇等も生じ難い。

よって、本発明に係る製造方法によれば、低誘電率であり、しかも誘電率特性のばらつきが少ない、多孔質材料及び該多孔質材料からなる層間絶縁膜を有する電子部品を容易に提供することが可能となる。

また本発明の加熱消滅性材料によれば、電子部品の電極上にずれたり脱落したりしないように導電性微粒子を配置することができ、また、複数の導電性微粒子を一括して、確実かつ容易に電子部品の電極に接続することができる導電性微粒子転写シート及び導電性微粒子を電極に接続する方法を提供することができる。

なおここで電子部品とは、半導体チップ、樹脂封止のなされた半導体装置、これら電子部品を搭載するプリント基板などの実装基板をも含めたものをいうものとする。ただしCSPプロセスなど用いる場合には半導体ウェハ上に導電性微粒子を形成する場合もあり、ここでは半導体ウェハをも含むものとする。

上記導電性微粒子転写シートは、導電性微粒子を過熱消滅性シート上の所定位置に維持し、加熱によってシートそのものは消滅するため、半導体チップなどの電子部品上へのバンプやハンダボールなどの接合に有効であるに適用可能である。

また、本発明の加熱消滅性材料を用いた回路形成用転写シートは、加熱により分解する加熱消滅性樹脂、加熱消滅性樹脂を含有する樹脂組成物、又は、加熱消滅性樹脂の複合膜からなる接着シートを有することにより、回路パターンの転写時に接着シートが消滅するか、又は、加熱消滅性樹脂の分解により発生した気体により接着力が低下するため、上記接着シートが高い粘着力を有する場合や、線幅の非常に狭い回路パターンを転写する場合であっても、絶縁性基板又はセラミックグリーンシートに回路パターンを乱すことなく転写することができる。このようにして、配線密度を高めて更に高密度実装を

可能にする回路基板が高精度にしかも高い生産性の下に製造できるようになる。

この回路形成用転写シートを用いれば、液晶表示パネル、プラズマディスプレイパネル等の基板上にも、回路パターンを転写できるものである。

また、本発明の加熱消滅性材料を用いたパターン形成方法によれば、従来のフォトリソグラフィ技術によるパターン形成方法よりも大幅にパターン形成方法が簡素化され、各種材料のパターン形成技術の高精度化とその技術の低コスト化が可能になる。そして、半導体デバイス等の製造コストは大幅に低減できるようになる。

## 請 求 の 範 囲

1. ポリオキシアルキレン樹脂を主成分とする加熱消滅性材料であって、  
酸素原子含有量が15～55質量%で、150～350℃中の所定の温度に加熱することにより10分以内に重量の95%以上が消滅することを特徴とする加熱消滅性材料。
2. 前記ポリオキシアルキレン樹脂は、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレン、ポリオキシテトラメチレン又は、ポリオキシプロピレンとポリオキシエチレン及び／もしくはポリオキシテトラメチレンとの混合樹脂であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の加熱消滅性材料。
3. 前記混合樹脂中のポリオキシプロピレンの含有率が50質量%以上であることを特徴とする請求の範囲第2項記載の加熱消滅性材料。
4. 前記ポリオキシアルキレン樹脂は、数平均分子量が500～500万であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか記載の加熱消滅性材料。
5. 前記加熱消滅性材料は、分解促進剤を含むことを特徴とする請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか記載の加熱消滅性材料。
6. 前記分解促進剤は過酸化物であることを特徴とする請求の範囲第5項記載の加熱消滅性材料。
7. 前記分解促進剤はアゾ化合物であることを特徴とする請求の範囲第5項記載の加熱消滅性材料。
8. 前記分解促進剤は酸化錫であることを特徴とする請求の範囲第5項記載の加熱消滅性材料。
9. 前記加熱消滅性材料は、分解遅延剤を含むことを特徴とする請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか記載の加熱消滅性材料。
10. 前記分解遅延剤はメルカプト化合物、アミン化合物、有機錫、有機ホウ素のいずれかであることを特徴とする請求の範囲第9項記載の加熱消滅性材料。

1 1. 前記加熱消滅性材料は、酸素を含む雰囲気下で150～300℃中の所定の温度に加熱することにより消滅する請求の範囲第1項乃至第10項のいずれか記載の加熱消滅性材料。

1 2. 前記加熱消滅性材料は、嫌気性雰囲気下で150～350℃中の所定の温度に加熱することにより消滅する請求の範囲第1項乃至第10項のいずれか記載の加熱消滅性材料。

1 3. 前記加熱消滅性材料は、減圧下で5分以下に150～350℃中の所定の温度に加熱することにより消滅する請求の範囲第1項乃至第12項のいずれか記載の加熱消滅性材料。

1 4. 請求の範囲第1項乃至第13項のいずれかに記載の加熱消滅性材料で構成され、100℃以下の温度ではシート形状をもつ加熱消滅性シートからなる加熱消滅性材料。

1 5. 未架橋のポリオキシアルキレン樹脂であり数平均分子量が5000～500万であることを特徴とする請求の範囲第14項記載の加熱消滅性材料。

1 6. 前記加熱消滅性シートは、架橋されたポリオキシアルキレン樹脂を含む請求の範囲第14項に記載の加熱消滅性材料。

1 7. 前記架橋されたポリオキシアルキレン樹脂は、架橋性官能基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体を架橋剤で架橋したものである請求の範囲第16項に記載の加熱消滅性材料。

1 8. 前記加熱消滅性シートは、未架橋のポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む未架橋の重合体を含む請求の範囲第14項に記載の加熱消滅性材料。

1 9. 前記加熱消滅性シートは、基材により補強されている請求の範囲第14項乃至第18項のいずれか記載の加熱消滅性材料。

2 0. 請求の範囲第1項乃至第13項のいずれかに記載の加熱消滅性材料で構成され、架橋性官能基を有するポリオキシアルキレングリコールまたはポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体と



架橋剤とを含み、20℃における粘度が1から500万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ である加熱消滅性材料。

21. 前記加熱消滅性材料は、重合性不飽和基を有する化合物を30質量%以下含有することを特徴とする請求の範囲第20項記載の加熱消滅性材料。

22. 前記加熱消滅性材料は、20℃における粘度が1～100 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とする請求の範囲第20項記載の加熱消滅性材料。

23. 前記加熱消滅性材料は、20℃における粘度が500～10万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とする請求の範囲第20項記載の加熱消滅性材料。

24. 前記加熱消滅性材料は、20℃における粘度が20～1000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とする請求の範囲第20項記載の加熱消滅性材料。

25. 前記架橋性官能基が、加水分解性シリル基、イソシアネート基、エポキシ基、オキシタニル基、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、重合性不飽和炭化水素基から選択される少なくとも1つであることを特徴とする請求の範囲第17項または第20項記載の加熱消滅性材料。

26. 前記加熱消滅性材料は、150～220℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする請求の範囲第14項乃至第19項のいずれかに記載の加熱消滅性材料。

27. 前記加熱消滅性材料は、220～280℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする請求の範囲第14項乃至第19項のいずれかに記載の加熱消滅性材料。

28. 前記加熱消滅性材料は、280～350℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする請求の範囲第14項乃至第19項のいずれかに記載の加熱消滅性材料。

29. 硬化物が150～220℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする請求の範囲第20項乃至第24項のいずれかに記載の加熱消滅性材料。

30. 硬化物が220～280℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする請求の範囲第20項乃至第24項のいずれかに記載の加熱消滅性材料。

31. 硬化物が280～350℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とす

る請求の範囲第2,0項乃至第2,4項のいずれかに記載の加熱消滅性材料。

32. 骨格形成用の架橋性材料(a)と、ポリオキシアルキレン樹脂を主成分とし、加熱により分解揮発する請求の範囲第1項に記載の加熱消滅性材料(b)とを含む前駆体を調整する工程と、

前記前駆体を、前記加熱消滅性材料(b)の加熱により消滅する温度以上に加熱する工程と、

前記加熱前あるいは加熱中に前記架橋性材料を架橋させ骨格相を形成する工程とを備え、

前記架橋性材料中において前記加熱消滅性材料(b)が消滅することにより前記骨格相で囲まれた多数の孔を有する多孔質材料を形成することを特徴とする、多孔質材料の製造方法。

33. 請求の範囲第1項に記載の加熱消滅性材料からなる加熱消滅性接着樹脂層の上に被転写部材が接着されたことを特徴とする転写シート。

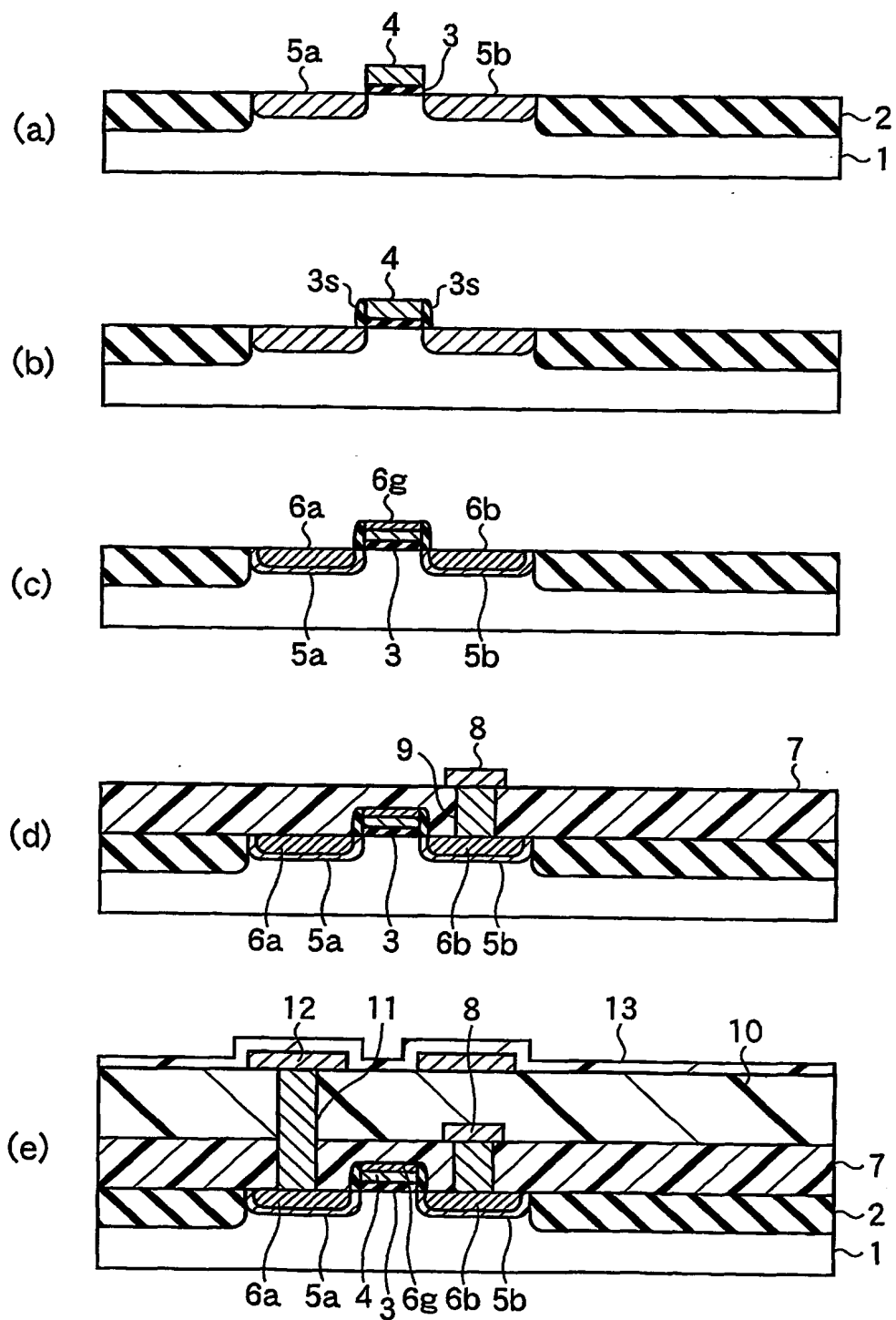
34. 被処理基板表面に請求の範囲第1項に記載の加熱消滅性材料からなる加熱消滅性樹脂膜を形成する工程と、前記加熱消滅性樹脂膜に対して選択的に熱エネルギー照射し、前記熱エネルギー照射領域の加熱消滅性樹脂膜を消滅させて加熱消滅性樹脂膜のパターンを形成する工程と、を含むパターン形成方法。

35. 被処理基板表面に請求の範囲第1項に記載の加熱消滅性材料からなる加熱消滅性樹脂膜を形成する工程と、

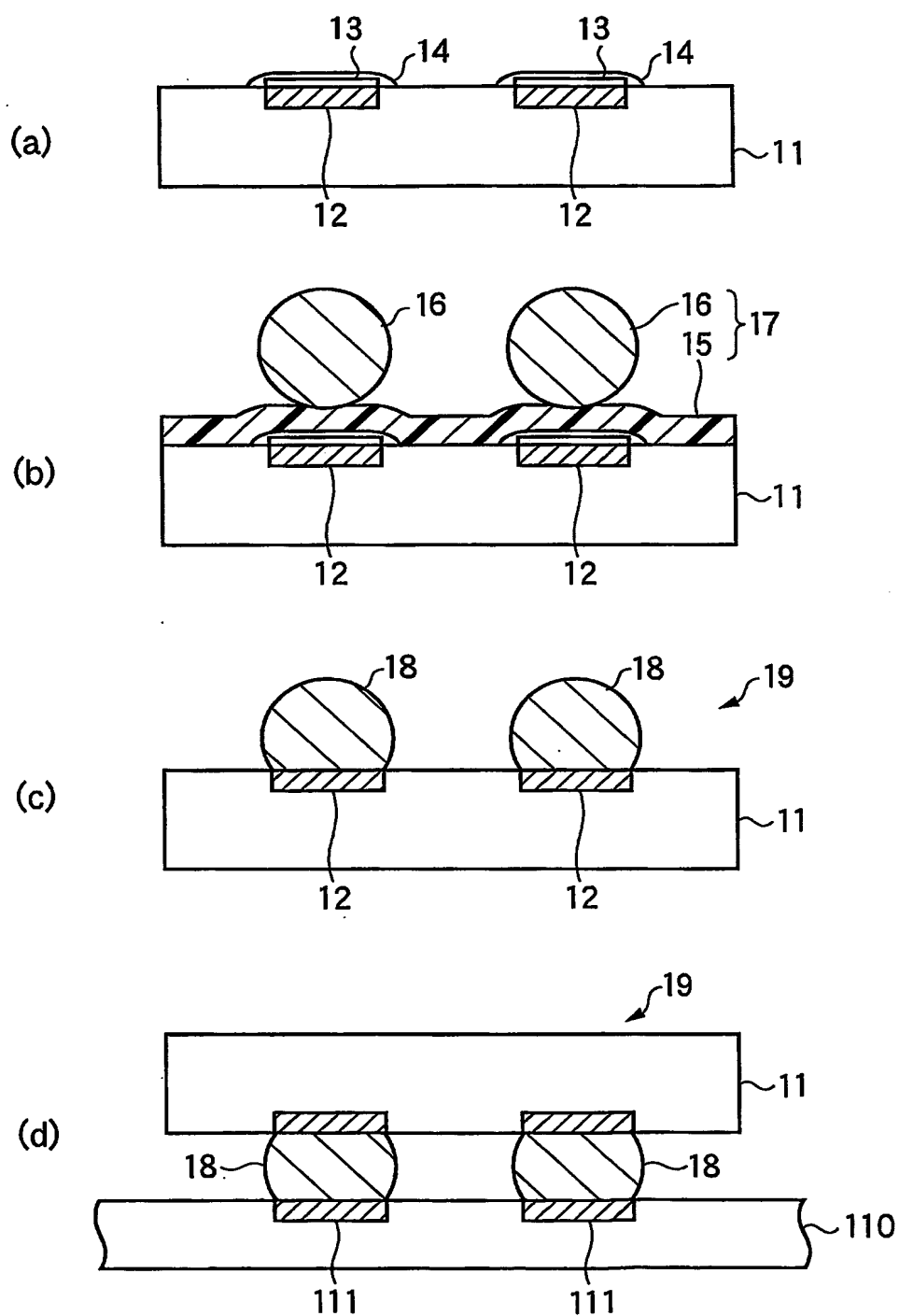
フォトマスクに形成したパターンを露光光の照射により前記加熱消滅性樹脂膜に露光転写する工程と、

前記露光転写後において前記加熱消滅性樹脂膜に加熱処理を施し、前記露光転写の工程で前記露光光が照射しない領域の加熱消滅性樹脂膜を選択的に消滅させて加熱消滅性樹脂膜のパターンを形成する工程と、を含むパターン形成方法。

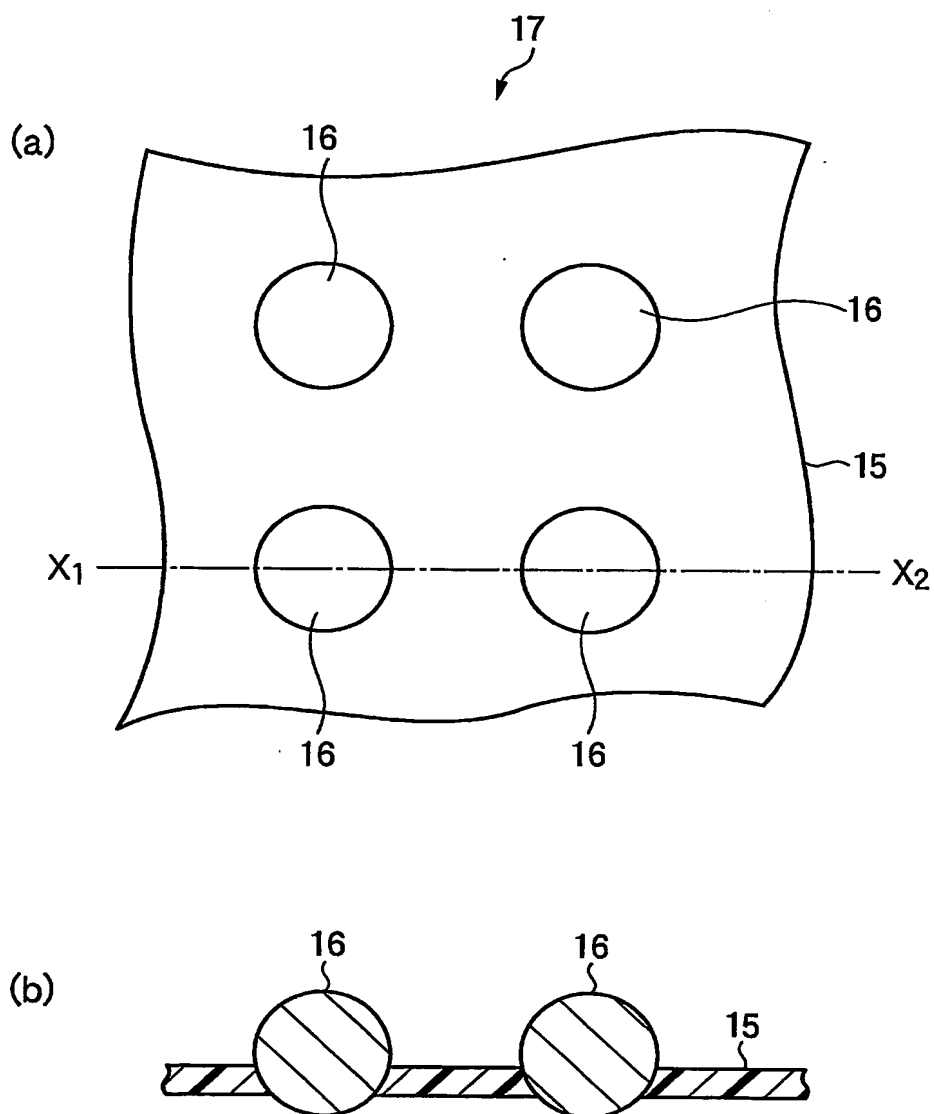
第 1 図



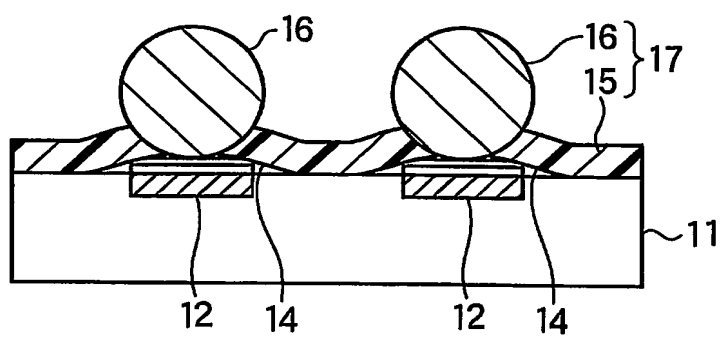
第 2 図



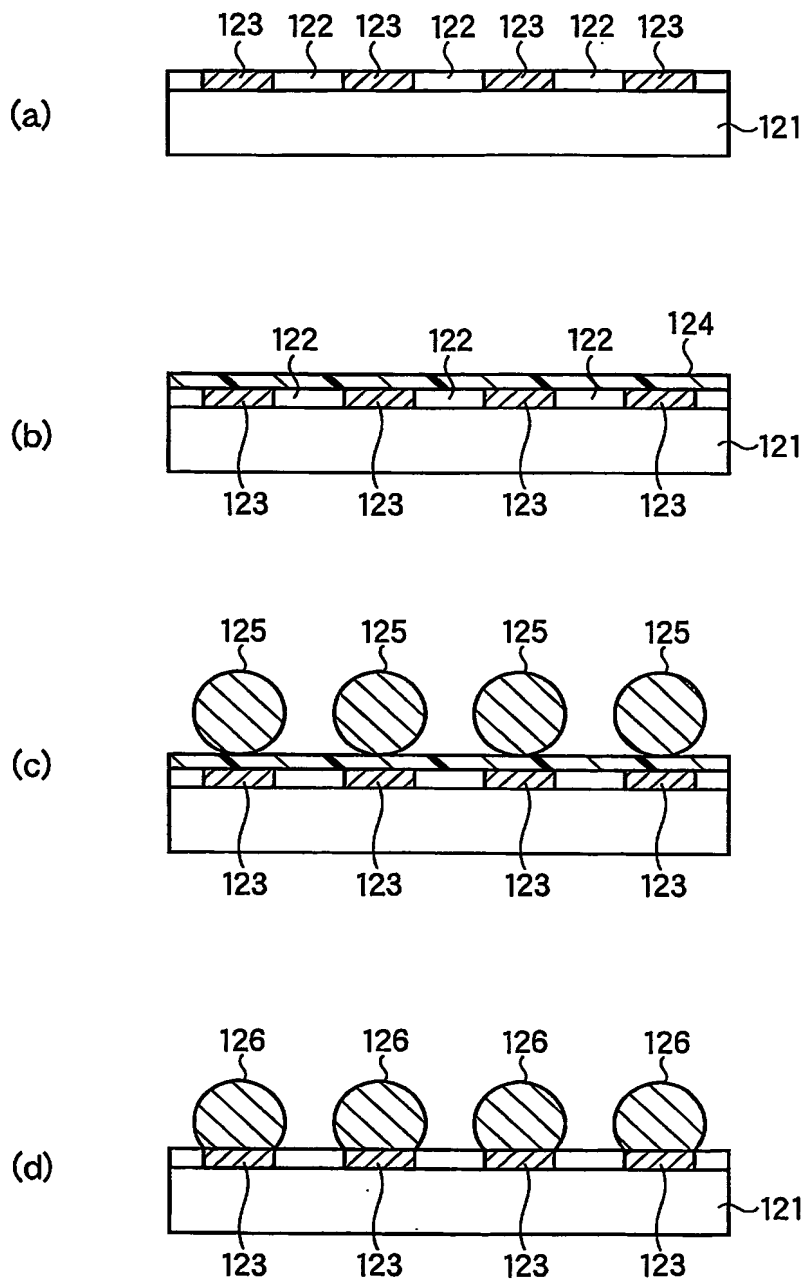
第 3 図



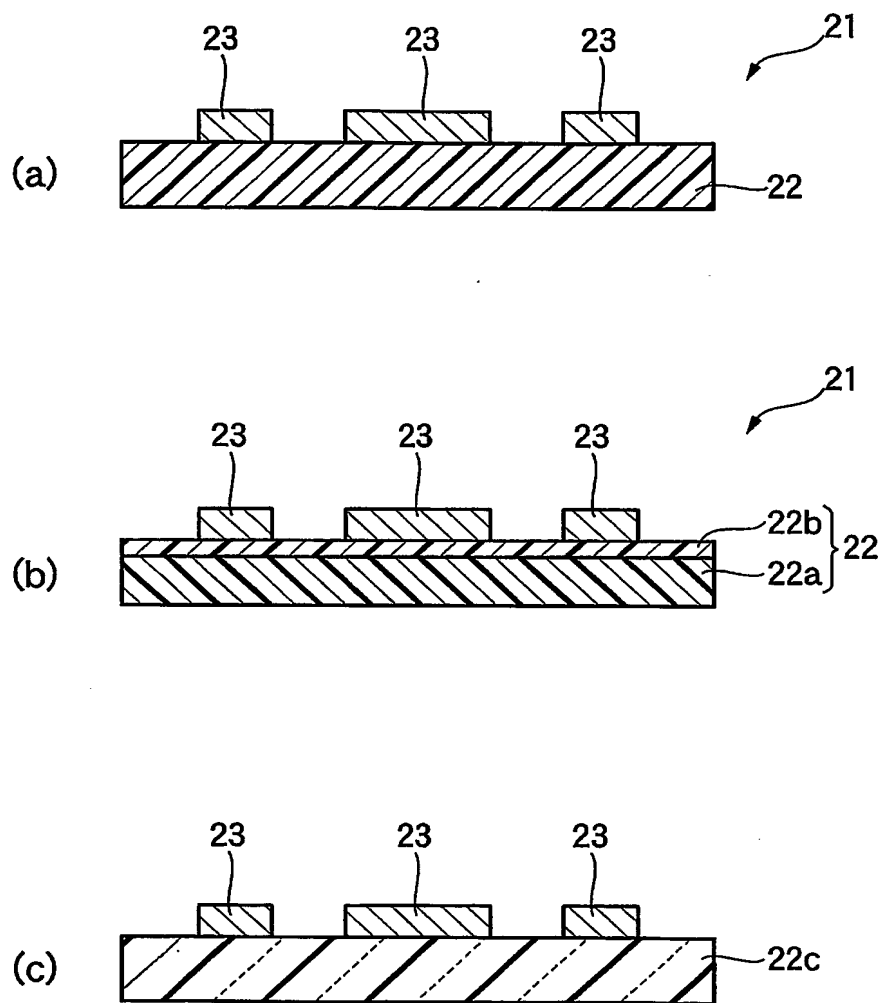
第 4 図



第5図

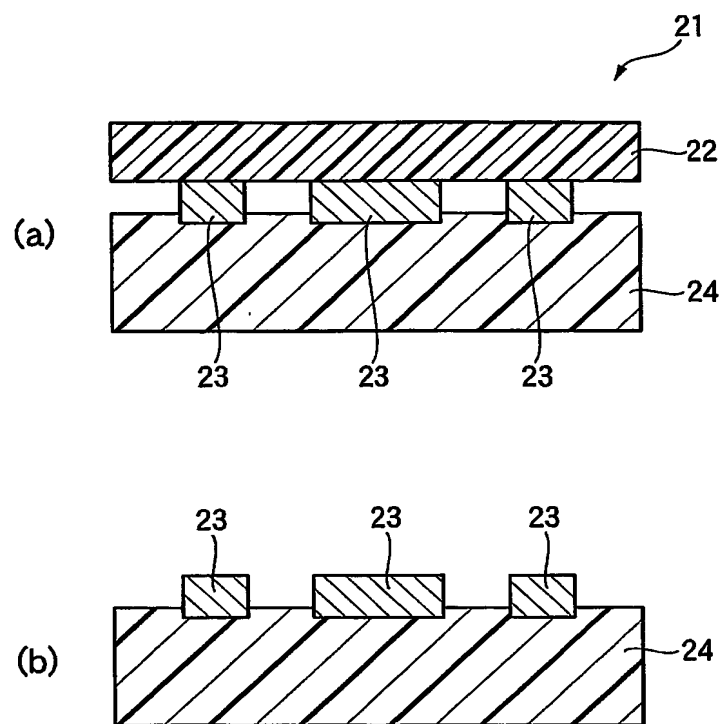


第 6 图

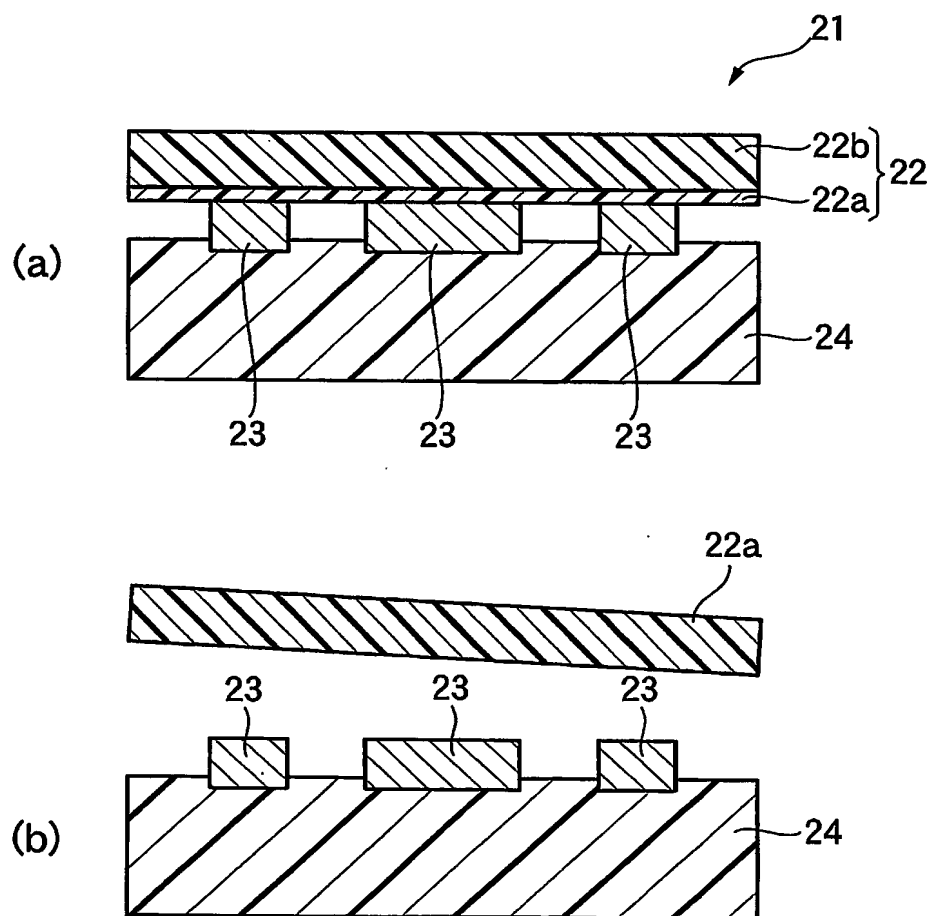




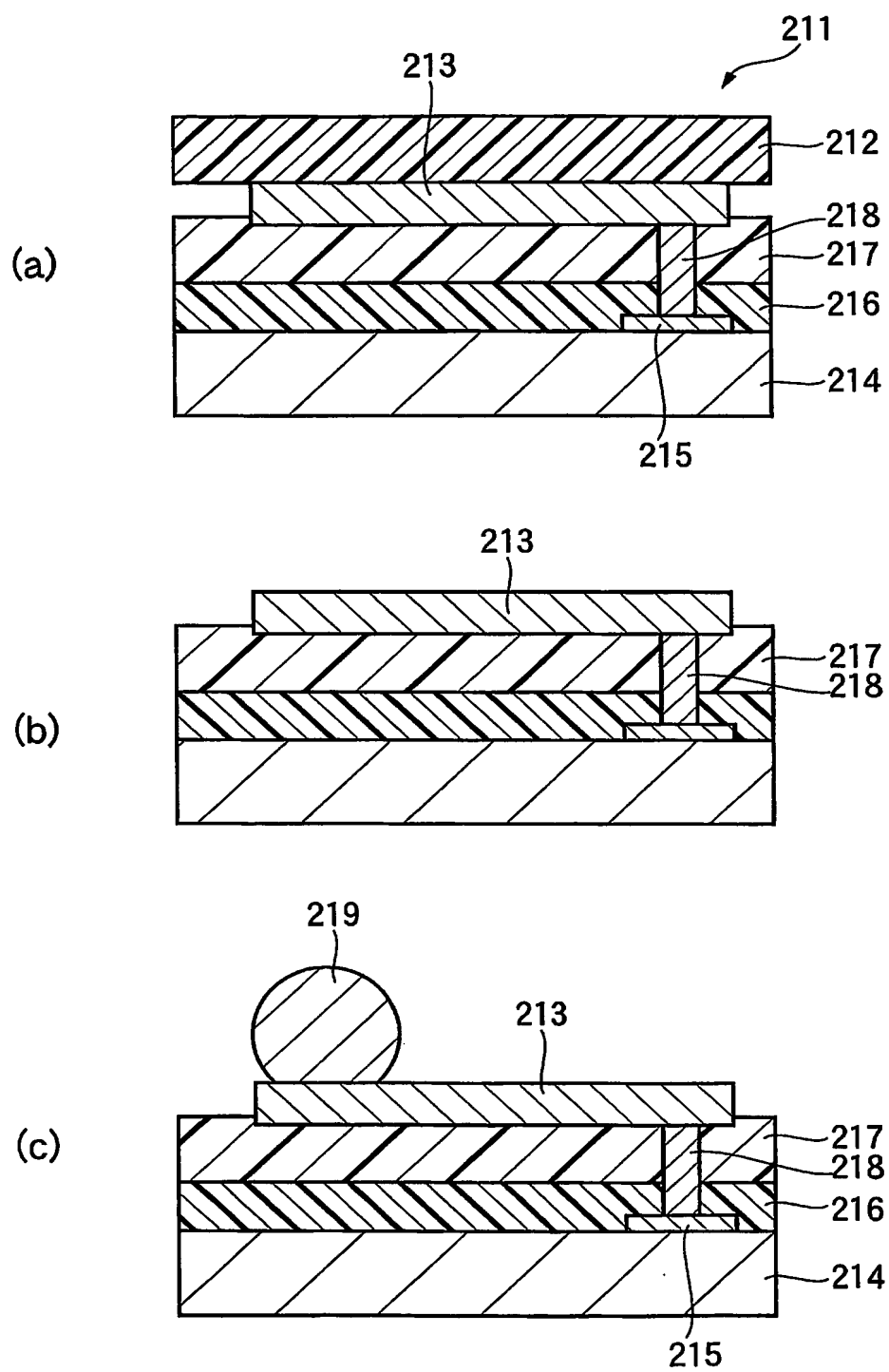
第7図



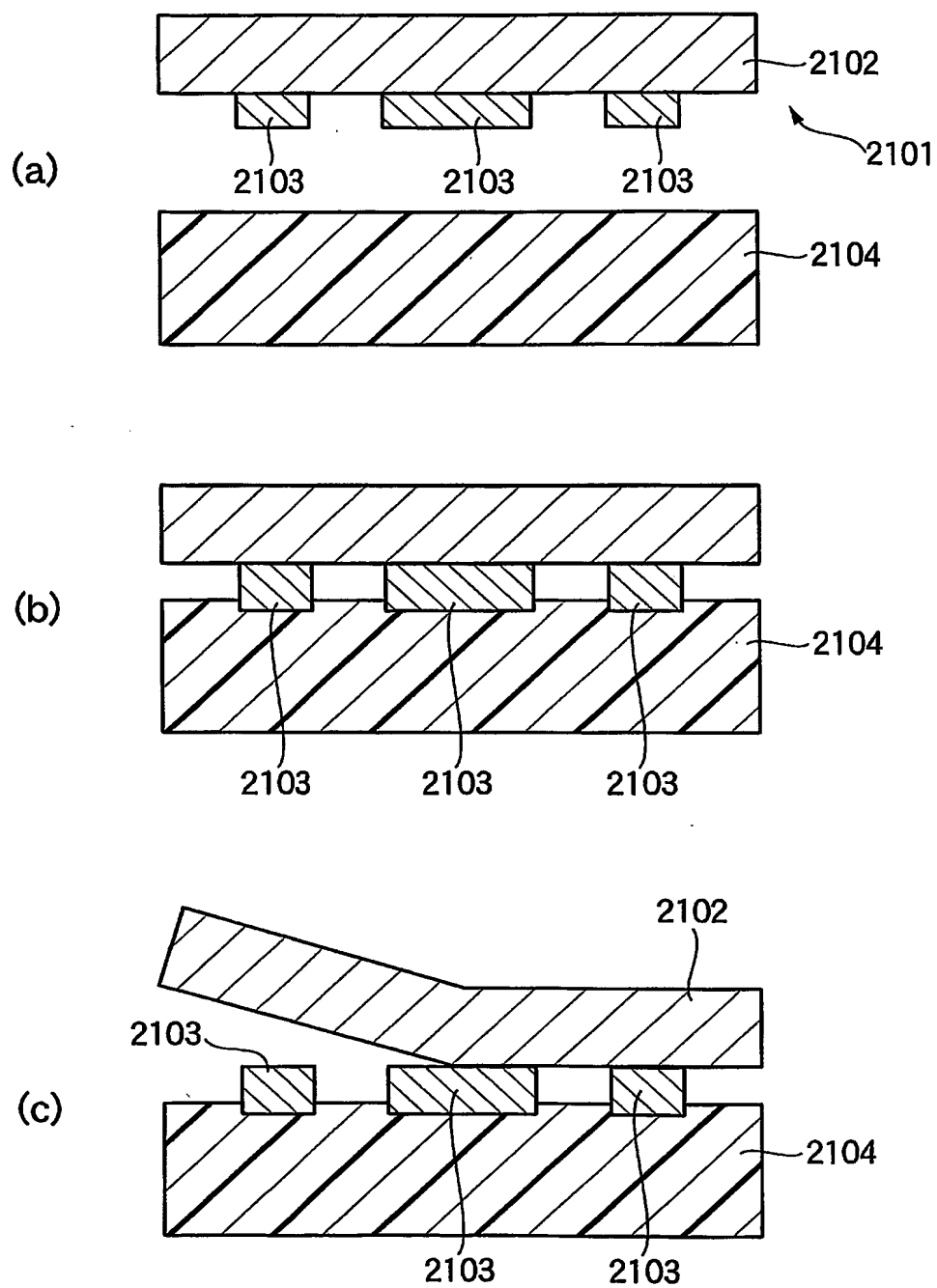
第 8 図



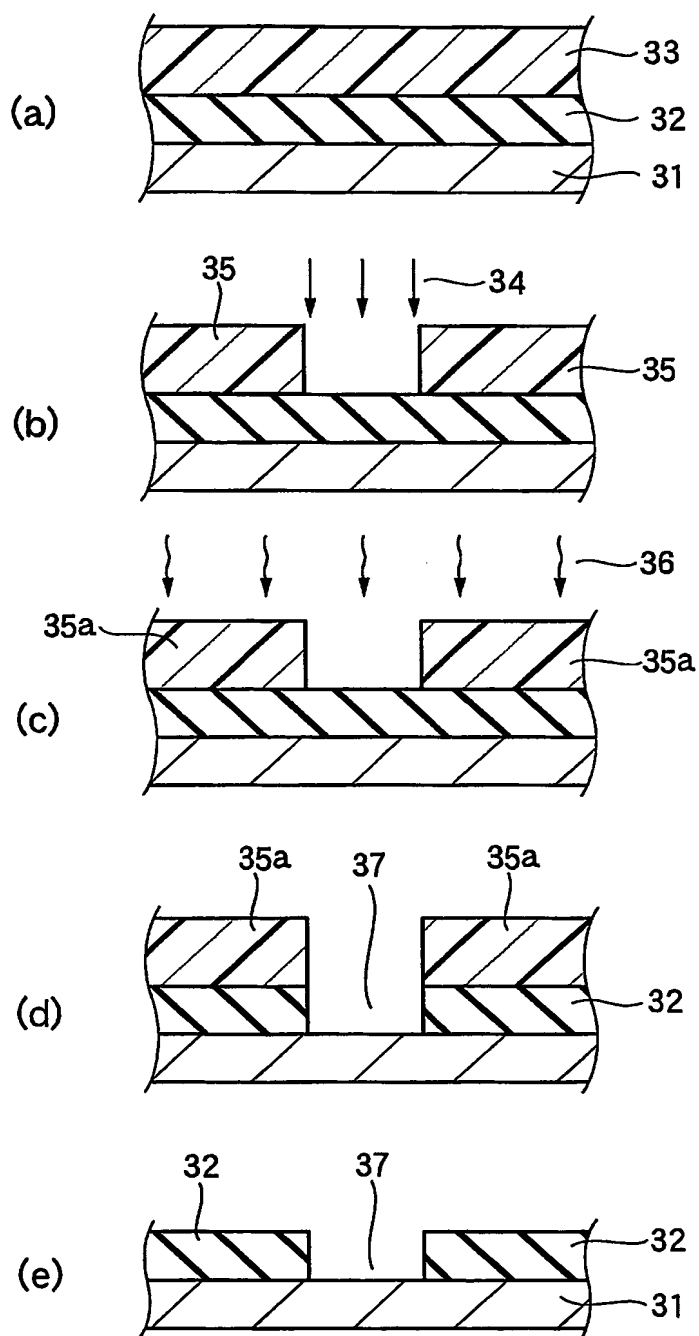
第9図



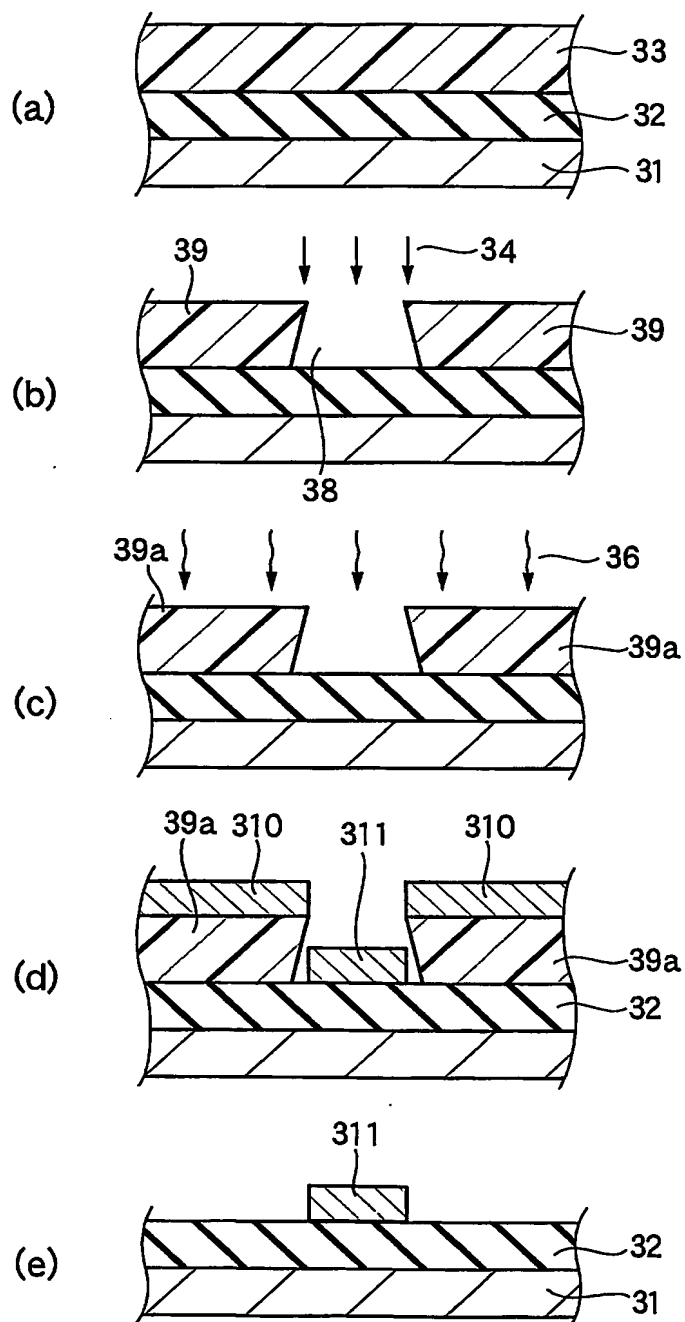
第 10 図



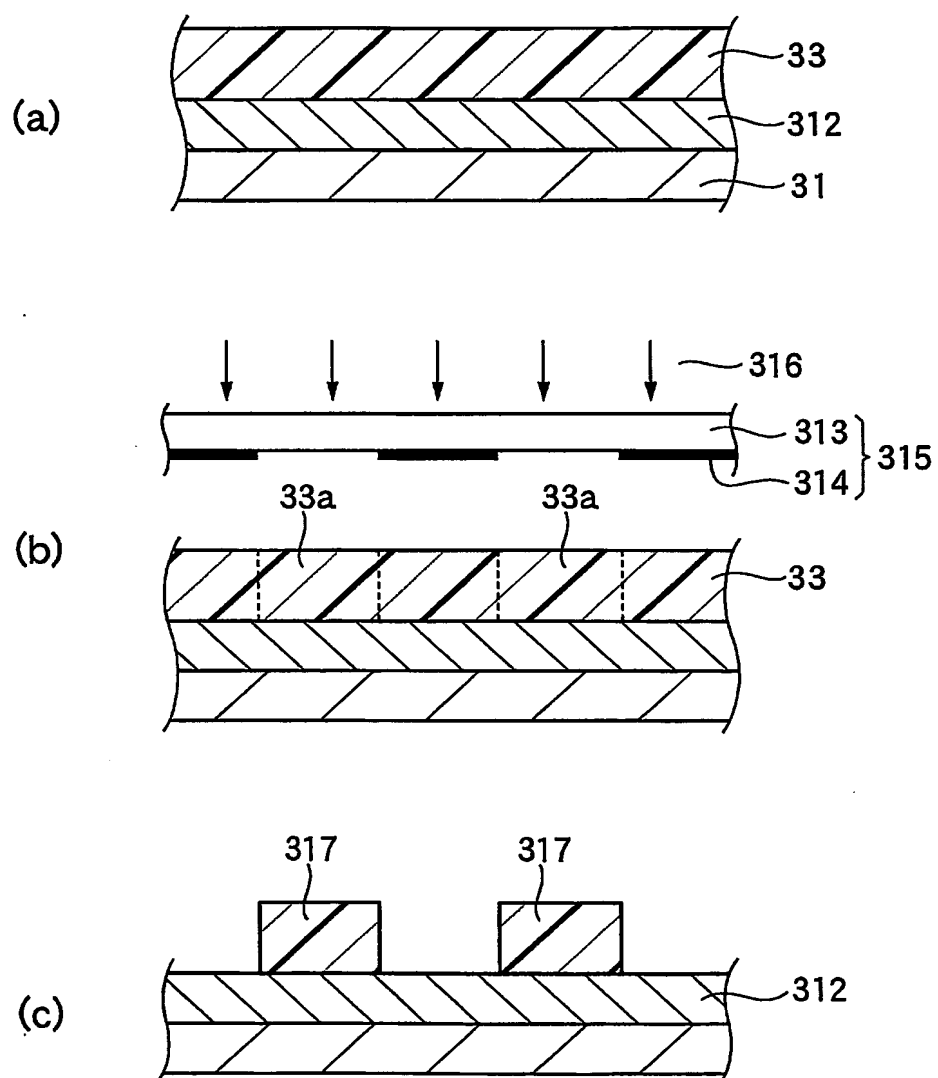
第 1 1 図



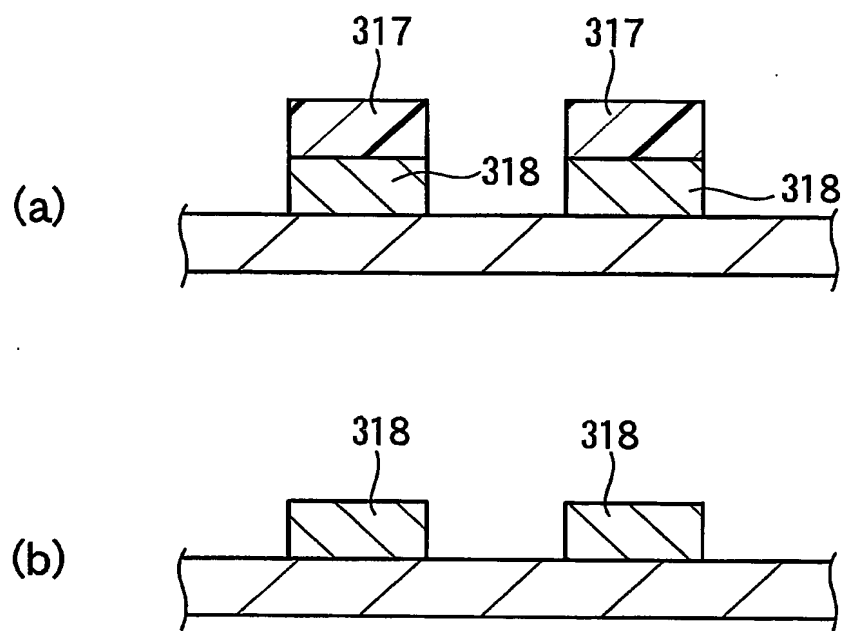
第 1 2 図



第 1 3 図

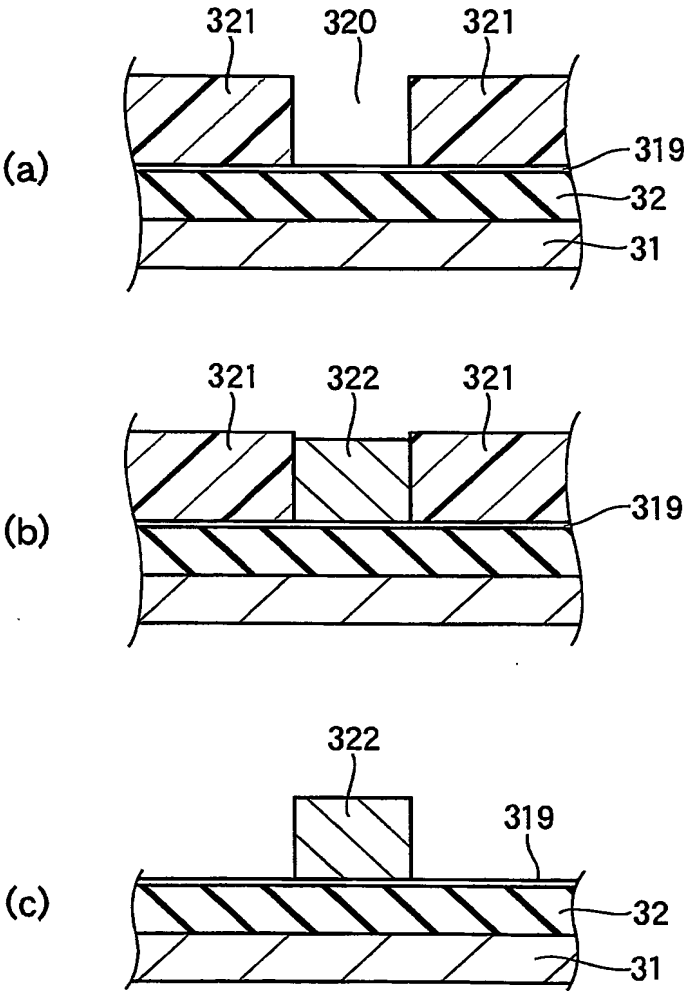


第 1 4 図

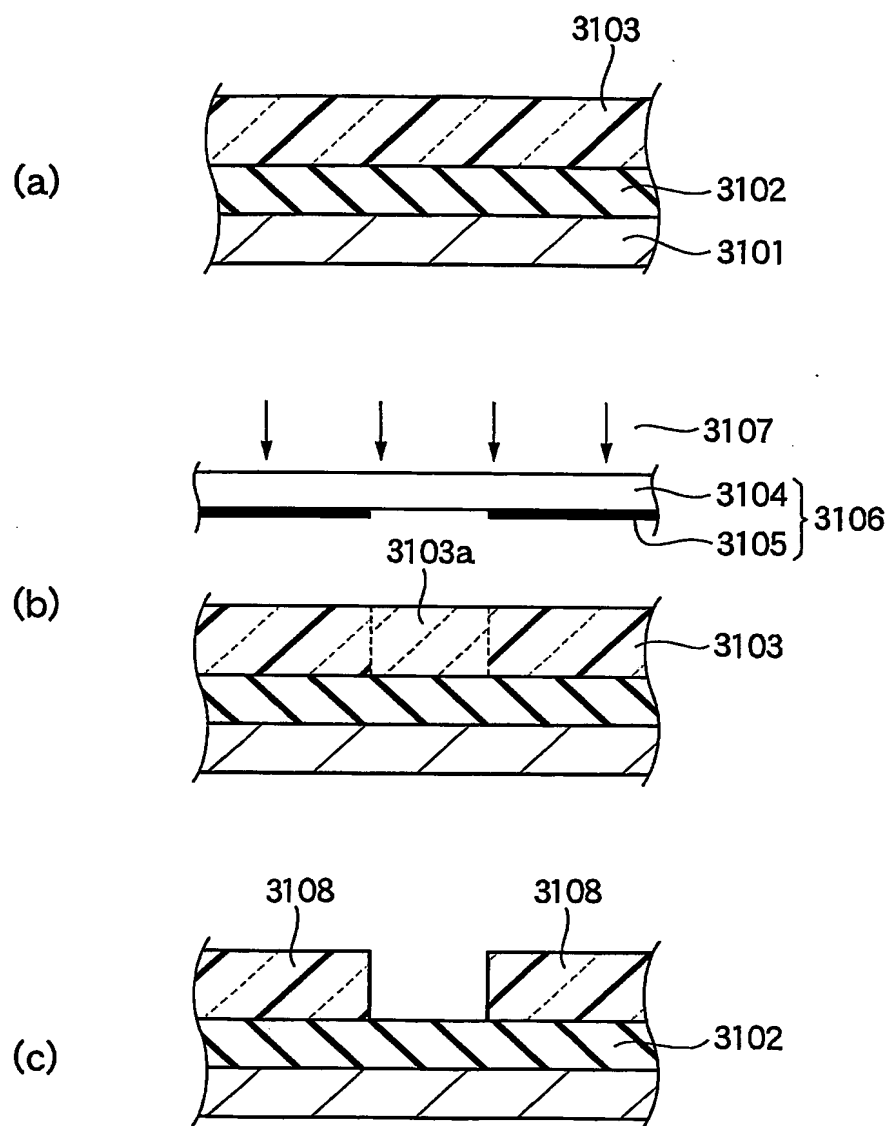




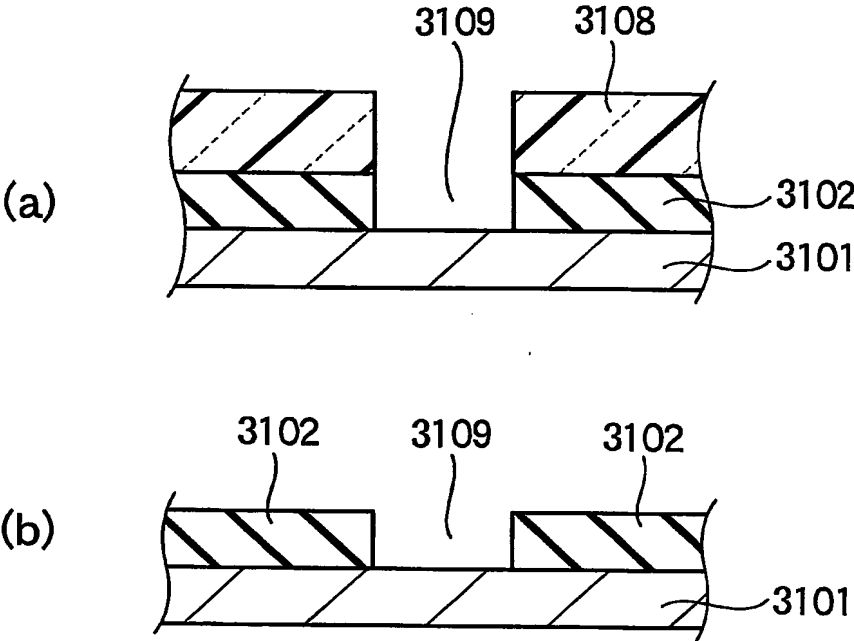
第 1 5 図



第 1 6 図



第 1 7 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15104

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L71/02, C08J9/26, H05K1/03, 3/20, H01L21/60, 23/12, 23/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L71/02-03, C08J9/26, H05K1/03, 3/20, H01L21/60-21/607, 23/12-23/15

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-076203 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Claims; Par. Nos. [0008], [0025] (Family: none)	1-4, 9-31 32-35 5-8
X Y A	JP 09-194548 A (Hitachi Kayaku Kabushiki Kaisha), 29 July, 1997 (29.07.97), Claims; Par. No. [0015] (Family: none)	1-4, 11-31 32-35 5-8
X Y A	JP 09-077966 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.97), Claims; Par. Nos. [0005], [0007] (Family: none)	1-4, 9-31 32-35 5-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
12 February, 2004 (12.02.04)Date of mailing of the international search report  
24 February, 2004 (24.02.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15104

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-247849 A (Kaneka Corp.), 14 September, 2001 (14.09.01), Claims; Par. Nos. [0032], [0036] (Family: none)	1-4, 9-31 5-8, 32-35
X A	JP 2001-302936 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 31 October, 2001 (31.10.01), Claims; Par. Nos. [0010], [0015], [0017] (Family: none)	1-4, 9-31 5-8, 32-35
X A	JP 2002-088267 A (Sunstar Giken Kabushiki Kaisha), 27 March, 2002 (27.03.02), Claims; Par. Nos. [0006], [0010], [0013] (Family: none)	1-4, 9-31 5-8, 32-35
P,X P,A	JP 2003-313443 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 06 November, 2003 (06.11.03), Claims; Par. Nos. [0014], [0021], [0036] (Family: none)	1-4, 9-31 5-8, 32-35
P,X P,A	JP 2003-089742 A (Oto Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 28 March, 2003 (28.03.03), Claims; Par. Nos. [0027], [0036] (Family: none)	1-4, 9-31 5-8, 32-35
P,X P,A	JP 2003-206584 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 25 July, 2003 (25.07.03), Claims; Par. Nos. [0013], [0019], [0023] (Family: none)	1-4, 9-31 5-8, 32-35
E,X E,A	JP 2004-002549 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 08 January, 2004 (08.01.04), Claims; Par. Nos. [0033], [0051] (Family: none)	1-4, 9-31 5-8, 32-35
Y A	JP 11-217458 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 August, 1999 (10.08.99), Claims (Family: none)	32 1-32, 33-35
Y A	JP 10-178255 A (Kyocera Corp.), 30 June, 1998 (30.06.98), Claims (Family: none)	32 1-32, 34-35
Y A	JP 2002-236357 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 23 August, 2002 (23.08.02), Claims (Family: none)	34-35 1-33

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

The thermally vanishing material provided in claim 1 is defined only with respect to its primary component and its properties, and it is not clear what specific materials are the materials in question. The situation is the same also regarding to claims 2 to 31. The claims involve a great number of compounds, but only a small number of claimed compounds are disclosed in the meaning of PCT Article 5 and the claims are not sufficiently supported in the meaning of PCT Article 6.

Accordingly, the international search has been carried out only for the materials falling in the scope of examples (materials containing a polyoxyalkylene resin and additives including a photo-initiator, a decomposition accelerator and/or a decomposition retardant).

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 71/02、C08J 9/26、H05K 1/03、3/20  
H01L 21/60、23/12、23/14

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 71/02-03、C08J 9/26、H05K 1/03、3/20  
H01L 21/60-21/607、23/12-23/15

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-076203 A (日立化成工業株式会社) 20	1-4, 9-31
Y	02. 03. 15 特許請求の範囲、【0008】、【0025】	32-35
A	(ファミリーなし)	5-8
X	JP 09-194548 A (日立化薬株式会社) 1997. 0	1-4, 11-31
Y	7. 29 特許請求の範囲、【0015】 (ファミリーなし)	32-35
A		5-8
X	JP 09-077966 A (日立化成工業株式会社) 199	1-4, 9-31
Y	7. 03. 25 特許請求の範囲、【0005】、【0007】	32-35
A	(ファミリーなし)	5-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 02. 2004

国際調査報告の発送日

24. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中川 淳子

4 J

2940

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 2001-247849 A (鐘淵化学工業株式会社) 20 01.09.14 特許請求の範囲、【0032】、【0036】 (ファミリーなし)	1-4、9-31 5-8、32-35
X A	J P 2001-302936 A (積水化学工業株式会社) 20 01.10.31 特許請求の範囲、【0010】、【001 5】、【0017】 (ファミリーなし)	1-4、9-31 5-8、32-35
X A	J P 2002-088267 A (サンスター技研株式会社) 2 002.03.27 特許請求の範囲、【0006】、【001 0】、【0013】 (ファミリーなし)	1-4、9-31 5-8、32-35
PX PA	J P 2003-313443 A (積水化学工業株式会社) 20 03.11.06 特許請求の範囲、【0014】、【002 1】、【0036】 (ファミリーなし)	1-4、9-31 5-8、32-35
PX PA	J P 2003-089742 A (オート化学工業株式会社) 2 003.03.28 特許請求の範囲、【0027】、【003 6】 (ファミリーなし)	1-4、9-31 5-8、32-35
PX PA	J P 2003-206584 A (積水化学工業株式会社) 20 03.07.25 特許請求の範囲、【0013】、【001 9】、【0023】 (ファミリーなし)	1-4、9-31 5-8、32-35
EX EA	J P 2004-002549 A (積水化学工業株式会社) 20 04.01.08 特許請求の範囲、【0033】、【0051】 (ファミリーなし)	1-4、9-31 5-8、32-35
Y A	J P 11-217458 A (日立化成工業株式会社) 199 9.08.10 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	32 1-31、33-35
Y A	J P 10-178255 A (京セラ株式会社) 1998.0 6.30 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	33 1-32、34-35
Y A	J P 2002-236357 A (関西ペイント株式会社) 20 02.08.23 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	34-35 1-33



クレーム 1 に規定されている加熱消滅性材料は、主成分とその性質が規定されているだけで、具体的にどのような材料であるのか不明である。クレーム 2-31 についても同様であり、非常に多数の化合物を包含している。しかしながら、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、クレームされた化合物のごくわずかな部分にすぎず、PCT 第 6 条の意味で十分に裏付けられていない。

よって、調査は、実施例に該当するもの（ポリオキシアルキレン樹脂に、光開始剤や分解促進剤や分解遅延剤を添加したもの）以外については行っていない。